

Synthese und Charakterisierung von Halbleiter- und Metall-Nanopartikeln und deren Selbstassemblierung in 3-dimensionale Netzwerkstrukturen

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades
d o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m
(Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Humboldt-Universität zu Berlin

von
Dipl.-Chem. Thomas Hendel

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin
Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter: 1. Prof. Dr. Rademann, Klaus
 2. Prof. Dr. Eychmüller, Alexander
 3. Prof. Dr. Gaponik, Nikolai

Tag der mündlichen Prüfung: 29. April 2016

Kurzfassung

Aus CdTe- und Edelmetallnanopartikeln werden 3-dimensionale Netzwerkstrukturen aufgebaut, welche durch einen überkritischen Trocknungsprozess zu hochporösen, weitverzweigten Halbleiter-Metall-Nanokompositen, sogenannten Aerogelen, umgewandelt werden. Zudem wird die UV-Vis-Spektroskopie als Methode zur Konzentrationsbestimmung von Gold in Lösungen kolloidaler Gold-Nanopartikel (GNP) validiert.

Thiol-stabilisierte CdTe-Nanopartikel (NP) werden in wässriger Lösung synthetisiert und die optischen und morphologischen Eigenschaften dieser Kolloide mittels UV-Vis-Spektroskopie, Fluoreszenzspektroskopie und -lebensdauerermessung, optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht. Es werden intensiv emittierende CdTe-NP mit enger Größenverteilung und sehr guter Kolloidstabilität gewonnen. Als weitere Bausteine für die Aerogelpräparation werden Edelmetallnanopartikel hergestellt. Hierbei wird sich zunächst auf die vieluntersuchten und als Kolloid einfach herstellbaren GNP fokussiert. Um die Palette der eingebauten Metallspezies um weitere katalytisch interessante Materialien auszubauen, die elektronischen Eigenschaften im späteren Halbleiter-Metall-Komposit zu variieren und die Verallgemeinerbarkeit der Gelsynthese aufzuzeigen, werden darüber hinaus Palladium- und über einen Keimwachstumsprozess bimetallische Gold-Palladium-NP hergestellt. Den Synthesen im wässrigen Medium folgt eine umfangreiche Charakterisierung der Edelmetallkolloide mithilfe von UV-Vis-Spektroskopie, TEM, AFM und Rastertransmissionselektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (STEM-EDX). Die Funktionalisierung der Edelmetall-NP mit dem Thiol Mercaptobernsteinsäure (MSA) ermöglicht die Steigerung der kolloidalen Stabilität und dadurch die für die Gelherstellung notwendige Aufkonzentrierung der NP-Lösung.

Die exakte Kenntnis der Metallkonzentration in den kolloidalen Lösungen ist für eine kontrollierte Synthese von Aerogelstrukturen unabdingbar. Die UV-Vis-Spektroskopie wird als Methode zur Konzentrationsbestimmung in GNP-Lösungen untersucht. Dabei wird die Absorption der Kolloide bei einer Wellenlänge von 400 nm als Maß verwendet. Die NP-Lösungen werden anhand der Parameter Partikelgröße, Oberflächenfunktionalität und der Oxidationsstufe des enthaltenen Goldes variiert. Hierbei kann der Fehler als Folge der Kombination der genannten Parameter bis zu 30 % betragen. Der Wertebereich der ermittelten molaren Extinktionskoeffizienten für elementares Gold in GNP-Lösungen liegt dabei zwischen $2.14 - 2.74 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dennoch eignet sich bei Kenntnis der Partikelbeschaffenheit die Absorption bei 400 nm als schnelle, kostengünstige und einfach handhabbare Methode zur Konzentrationsbestimmung kolloidaler Goldlösungen mit relativen Abweichungen von unter 5 %.

Die umfangreich untersuchten und vorbereiteten CdTe- und Edelmetallkolloidlö-

sungen werden anschließend kombiniert und zu 3-dimensionalen Netzwerkstrukturen geliert. Dabei werden die Anteile der beiden Kolloide variiert, um so Gele mit unterschiedlicher Zusammensetzung zu erhalten. Als Destabilisierungsmethoden werden eine intensive Lichtbestrahlung sowie die Zugabe von H_2O_2 angewendet. UV-Vis-spektroskopische *in-situ*-Untersuchungen kommen zum Einsatz, um die Gelierung zu überwachen und den Abschluss der Gelierung festzustellen. Die Methoden werden mechanistisch beschrieben und bezüglich Gelierungsdauer, Einfachheit und Qualität des resultierenden Gels verglichen. Zudem wird die Reversibilität der Gelierung demonstriert. Mithilfe der Methode der überkritischen Trocknung lassen sich die Hydrogele in Aerogele überführen.

Die Morphologie, Porosität und Zusammensetzung der erhaltenen Aerogele werden mithilfe von TEM, Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie den jeweils an die beiden Mikroskopietechniken gekoppelten EDX-Analysen untersucht. Zudem kommt die N_2 -Porosimetrie zum Einsatz. Die Aerogele zeichnen sich durch eine hochporöse und weitverzweigte Netzwerkstruktur mit enorm großen spezifischen inneren Oberflächen (ca. $170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) aus. Die darin enthaltenen Halbleiter- und Edelmetallnanopartikel liegen vereinzelt und statistisch verteilt vor. Die experimentell ermittelte Elementzusammensetzung stimmt gut mit den theoretischen, auf Basis der Kolloidgemische berechneten Werten überein und demonstriert die Reproduzierbarkeit und Kontrolle der Gelsynthese. Die optischen Eigenschaften der Gele wurden mithilfe von diffuser Reflexionsspektroskopie, Fluoreszenzspektroskopie und Fluoreszenzlebensdauer-messungen untersucht und zeigen eine starke Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Geles. Eine deutliche Abnahme der Fluoreszenzintensität mit steigendem Metallgehalt verdeutlicht dies und belegt die Effektivität des für photokatalytische Anwendungen relevanten und interessanten Ladungstransfers zwischen den Partikeln.

Abstract

3-dimensional network structures are formed combining CdTe and noble metal nanoparticles. A supercritical drying process allows production of highly porous and widely branched semiconductor-metal nanohybrids, so-called aerogels. Moreover, a UV-Vis spectroscopic method to determine the gold concentration in colloidal gold nanoparticle solutions is validated.

Thiol-capped CdTe nanoparticles are prepared in aqueous media. Their optical and morphological properties are investigated by UV-Vis spectroscopy, fluorescence spectroscopy, time-resolved fluorescence spectroscopy, ICP-OES, TEM, SEM and AFM. Highly fluorescent quantum dots with narrow size distribution and excellent colloidal stability are obtained. Furthermore, noble metal nanoparticles are prepared to be used as building blocks for a mixed aerogel preparation. Gold nanoparticles are used initially due to their easy and well-described synthesis and processibility as well as their convenient colloidal stability. Moreover, palladium and bimetallic gold-palladium nanoparticles from a seeded-growth approach are added to the colloid portfolio to increase the variety of incorporated catalytically interesting noble metal entities, tailor electronic properties in the desired hybrid aerogel and demonstrate the versatility of this gel formation technique. The noble metal nanoparticles are extensively characterized using optical spectroscopy, TEM, AFM and STEM-EDX. Functionalization with the water-soluble thiol MSA further increases colloidal stability and allows concentration of the colloids, which is necessary for the gelation process.

An exact determination of the metal concentration in a colloidal solution is of enormous interest to guarantee a controlled aerogel synthesis. UV-Vis spectroscopy is validated as a method to measure the gold concentration in a gold nanoparticle solution. In particular, the optical absorption of the colloid at a wavelength of 400 nm is used as a measure for the gold concentration. The gold nanoparticle solutions are varied in terms of the parameters particle size, surface modification and the oxidation state of the metal. Due to a combination of the parameters named above the deviation in a concentration determination can reach up to 30 %. The molar extinction coefficients for gold in colloidal gold nanoparticle solutions ranges from 2.14 to 2.74 L · mmol⁻¹ · cm⁻¹. However, if the colloidal parameters are known, the UV-Vis absorption at 400 nm represents a fast, cheap and simple method to determine the concentration in colloidal gold solutions with a relative deviation below 5 %.

Colloidal solutions of CdTe and noble metal nanoparticles are mixed and the subsequent gelation process produces 3-dimensional hydrogel networks. Variation of the CdTe to noble metal nanoparticle ratio in the initial colloidal mixture allows preparation of gel networks with varying compositions. Illumination by intense light sources or the addition of H₂O₂ are applied as destabilisation techniques. By *in-situ* UV-Vis spectroscopy measurements the gelation progress is monitored. The mecha-

nisms of the two destabilization methods are described and compared concerning duration, simplicity and structural quality of the resulting gels. Moreover, the reversibility of the gelation is demonstrated. Using a supercritical drying technique, the hydrogels are transformed to aerogels.

The synthesized aerogels are intensively characterized in terms of morphology, porosity and composition using TEM and SEM, each combined with EDX analyses as well as a nitrogen physisorption technique. Highly porous and widely branched network structures with enormous specific surface areas (approx. $170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) are obtained. The different incorporated nanoparticles are found to be statistically distributed in the network. EDX analyses reveal that the elemental composition in the network is in excellent accordance with the primary calculations based on the initial colloid mixture, emphasizing the reproducibility and control of the aerogel synthesis. Optical properties of the resulting aerogels examined using diffuse reflection spectroscopy, steady-state and time-resolved fluorescence spectroscopy show a strong dependence on the gel compositions. The clear decrease of fluorescence intensity upon increasing metal content proves the effectivity of the interparticle charge transfer, which is highly desired in photocatalytical applications.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	iii
Abstract	v
Abkürzungsverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
2 Zielstellung und Struktur der Arbeit	5
3 Theoretische Grundlagen	7
3.1 Optische Eigenschaften von Gold-Nanopartikeln	7
3.2 Methoden der Konzentrationsbestimmung in GNP-Lösungen	10
3.3 Geschichtliche Entwicklung der Aerogele und der heutige Stand der Forschung	12
4 Synthetische Vorgehensweise und Apparaturen	17
4.1 Synthetische Vorgehensweise	17
4.1.1 Synthese von 5-Mercaptomethyltetrazol	17
4.1.2 Synthese und Aufreinigung der CdTe-Nanopartikel	20
4.1.3 Synthese von Octadecyl- <i>p</i> -vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid und dessen Verwendung zum Phasentransfer von Halbleiter- und Metallnanopartikeln	22
4.1.4 Synthese von Goldnanopartikeln durch Reduktion mit NaBH ₄ in Anwesenheit von Citrat	22
4.1.5 Umfunktionalisierung der Metall-NP mit Mercaptobernsteinsäure (MSA)	22
4.1.6 Synthese von Palladiumnanopartikeln durch Reduktion mit NaBH ₄ in Anwesenheit von Citrat	23
4.1.7 Synthese von bimetallicen Au/Pd-NP durch keimvermitteltes Wachstum	23
4.1.8 Synthese von Goldnanopartikeln durch Reduktion mit NaBH ₄	24
4.1.9 Synthese von Goldnanopartikeln durch Reduktion mit Natriumcitrat	25
4.1.10 Verdünnung von GNP-Lösungen mit Wasser und HAuCl ₄ -Lösung	25
4.1.11 Synthese größerer Citrat-stabilsierter Goldnanopartikel durch eine Keimwachstumsmethode	25
4.1.12 Funktionalisierung der Goldnanopartikel mit sterischen Stabilisatoren	26

4.1.13	Funktionalisierung der Goldnanopartikel mit Thiolen und Phasentransfer	26
4.1.14	Bestimmung von Messabweichung und Nachweißgrenze der Abs ₄₀₀ -Methode	26
4.1.15	Synthese von Kupfernano-partikeln durch Reduktion mit NaBH ₄	26
4.1.16	Synthese von GNP _{cit} und deren zugehörige zeitaufgelöste UV-Vis-Messung	27
4.1.17	Chemische Destabilisierung der Nanopartikel durch Zugabe von H ₂ O ₂	27
4.1.18	Lösungsmittelaustausch in Hydrogelen	27
4.2	Apparaturen	28
4.2.1	UV-Vis-Spektroskopie	28
4.2.2	Zeitaufgelöste UV-Vis-Spektroskopie während der GNP _{BH4} -Synthese	28
4.2.3	Fluoreszenz-Spektroskopie	28
4.2.4	Zeitaufgelöste Fluoreszenz-Spektroskopie	29
4.2.5	ICP-OES	29
4.2.6	Transmissionselektronenmikroskopie	29
4.2.7	Rasterkraftmikroskopie	30
4.2.8	Rastertransmissionselektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie	31
4.2.9	Röntgenkleinwinkelstreuung	31
4.2.10	pH-Wert-Bestimmung	31
4.2.11	Photochemische Destabilisierung mittels Xenon-Gasentladungslampen	31
4.2.12	Überkritische Trocknung	32
4.2.13	Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie	33
4.2.14	Porosimetrie mittels Stickstoffadsorption	33
5	Ergebnisse und Diskussion	35
5.1	Herstellung und Charakterisierung von CdTe-Nanopartikeln	35
5.1.1	Synthese der CdTe-Nanopartikel	35
5.1.2	Optische Eigenschaften	36
5.1.3	Konzentrations- und Größenbestimmung aus spektroskopischen Daten	40
5.1.4	Transmissionselektronenmikroskopie	44
5.1.5	Rasterkraftmikroskopie	45
5.2	Herstellung und Charakterisierung metallischer Nanopartikel als Bausteine für nanopartikuläre Netzwerke	47
5.2.1	Synthese und Charakterisierung von Gold-Nanopartikeln	47
5.2.2	Synthese und Charakterisierung von Palladium-Nanopartikeln	52
5.2.3	Synthese und Charakterisierung von bimetalischen Gold-Palladium-Nanopartikeln	56

5.3	Konzentrationsbestimmung in Goldkolloiden mittels UV-Vis-Spektroskopie	64
5.3.1	Prinzipielle Eignung der Abs ₄₀₀ zur Konzentrationsbestimmung in Gold-Kolloiden	65
5.3.2	Einfluss von Kolloidparametern	67
5.3.3	Bewertung der Abs ₄₀₀ -Verwendung als Methode zur Goldkonzentrationsbestimmung	81
5.3.4	Anwendung der Abs ₄₀₀ in zeitaufgelöster Citratreduktion	85
5.4	Darstellung gemischter Hydro- und Aerogele aus Halbleiter- und Metallnanopartikeln	88
5.4.1	Gelierung der Halbleiter- und Metallkolloide	92
5.4.2	Zentrifugation, Acetonaustausch und überkritische Trocknung	103
5.5	Charakterisierung der hergestellten Hydro- und Aerogele	108
5.5.1	Struktur und Morphologie der Gele	108
5.5.2	Elementspezifische Zusammensetzung	113
5.5.3	Porosität und Dichte der Gele	116
5.5.4	Optische Eigenschaften	121
6	Zusammenfassung	129
7	Ausblick	131
	Literatur	vii
	Anhang	vii
	Wissenschaftliche Beiträge	xix
	Danksagung	xxi
	Selbstständigkeitserklärung	xxiii

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
Abs₄₀₀	Extinktion bei einer Wellenlänge von 400 nm
AFM	Rasterkraftmikroskopie, engl. <i>atomic force microscopy</i>
ASV	anodische <i>stripping</i> -Voltammetrie
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CAN	Chloracetonitril
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
DT	Dodecanthiol
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
GNP	Gold-Nanopartikel
GNP_{BH4}	GNP, welche durch die Reduktion von H ₂ AuCl ₄ mit NaBH ₄ erhalten werden
GNP_{cit}	GNP, welche durch die Reduktion von H ₂ AuCl ₄ mit Natriumcitrat erhalten werden
HAADF	engl. <i>high-angle annular dark field</i> , verwendet in STEM-Detektoren, welche sinngemäß das Dunkelfeld bei großen Winkeln ringförmig erfassen
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, engl. <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, engl. <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
LB	Leitungsband
LSPR	lokalisiertes Oberflächenplasmon, engl. <i>localized surface plasmon resonance</i>

MSA	Mercaptobernsteinsäure, engl. <i>mercaptosuccinic acid</i>
MWCO	engl. <i>molecular weight cut-off</i> , sinngemäß die Untergrenze des Molekulargewichts eines fiktiven Makromoleküls, welches von der Filtermembran zurückgehalten wird
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
NP	Nanopartikel
OVDAC	Octadecyl- <i>p</i> -vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid
P-XRD	Pulver-Röntgendiffraktometrie
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVP	Polyvinylpyrrolidon
rel.	relativ
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAM	selbstorganisierende Monoschicht, engl. <i>self-assembled monolayer</i>
SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung, engl. <i>small angle X-ray scattering</i>
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode, engl. <i>standard hydrogen electrode</i>
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie, engl. <i>scanning transmission electron microscopy</i>
TCSPC	zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung, engl. <i>time-correlated single photon counting</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thioglykolsäure
THF	Tetrahydrofuran
TzSH	5-Mercaptomethyltetrazol
UV	ultraviolett
VB	Valenzband
Vis	sichtbar, engl. <i>visible</i>
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie, engl. <i>X-ray absorption near-edge structure spectroscopy</i>

1 Einleitung

Zu Beginn meines Studiums wurde ich einmal gefragt, warum ich Chemie studieren würde. Meine laxen Antwort damals war, dass Chemie bunt sei. Als später die Wahl einer Forschungsrichtung anstand, fiel meine Entscheidung ohne größere Überlegungen auf die Nanowissenschaften, ein Umstand, der sich im Nachhinein betrachtet als günstig erwies. Nanomaterialien besitzen viele faszinierende Eigenschaften, welche eine spannende und vor allem auch interdisziplinäre Forschung ermöglichen und auf welche im Rahmen dieser Arbeit vielfach eingegangen werden soll. Doch ist es vor allem auch der Aspekt der Farbe oder Farbwahrnehmung, das heißt der für den Betrachter sichtbaren Wechselwirkung von Licht mit Materie, welcher für die Forscher den besonderen Reiz ausmacht.

Bereits in der Antike wurden Gläser, wenn auch unbewusst, mit GNP gefärbt.¹ Als grundlegender Schritt in der Neuzeit werden die Experimente M. FARADAYS betrachtet, welcher erstmalig die rubinrote Färbung einer Lösung der Anwesenheit kolloidaler GNP beimaß.² Der Kollege R. FENGER schenkte mir einmal eine solche, nach der Vorschrift FARADAYS hergestellte Goldkolloid-Probe. Diese steht seither auf meinem Schreibtisch (vgl. Abb. 1.1) und erfreut sich hoffentlich einer ähnlichen Langzeitstabilität wie die von FARADAY einst synthetisierten Pendants.

Die Forschung im Bereich der Nanowissenschaften gilt als noch vergleichsweise junges Gebiet. Häufig wird der vielbeachtete Vortrag “There’s Plenty of Room at the Bottom“ von R. FEYNMAN aus dem Jahre 1959 als eine Art Startschuss betrachtet.³ FEYNMAN sah dabei voraus, dass dem Konzept der schrittweisen Miniaturisierung von Strukturen und Technologien in Zukunft eine immer größere Bedeutung zukommen wird. Bereits heute, nur etwas mehr als 50 Jahre später, lässt sich feststellen, dass die Nanotechnologie als Umsetzung dieses Konzepts schon einen immensen Stellenwert in Wirtschaft und Gesellschaft eingenommen hat.

Nanomaterialien sind dadurch gekennzeichnet, dass sie in mindestens einer der drei Dimensionen eine Größe von 1 – 100 nm aufweisen. Ist dies in nur einer Dimension der Fall, so spricht man von Nanoschichten (engl. *nanosheets*, *nanolayers*).⁴ Gilt die Einschränkung bereits für zwei Dimensionen so spricht man von Nanodrähten (engl. *nanowires*, *nanotubes*).⁵ Nanopartikel (engl. *nanoparticles*, *nanocrystals*) schließlich weisen in allen drei Dimensionen eine nanoskalige Größe auf.^{6–8}

Aber was macht die Nanomaterialien letztlich so interessant? Der Schlüssel liegt offensichtlich in ihrer Dimensionierung. Pauschal kann man sagen, dass sich durch die verringerte Größe Eigenschaften und Wechselwirkungen ändern.^{9,10} Betrachtet man diesen Aspekt etwas detaillierter, so lassen sich drei direkte Konsequenzen beschreiben:

- Veränderung der quantenmechanischen Eigenschaften
- Vergrößerte Oberfläche

1 Einleitung

- Erkennung und Wechselwirkung mit bio- und makromolekularen Strukturen

Die Veränderung der quantenmechanischen Eigenschaften hat zur Folge, dass sich einige makroskopische Eigenschaften wie die Farbe und Transparenz, der Magnetismus und die elektrische Leitfähigkeit sowie die Schmelztemperatur ändern können.

Die vergrößerte Oberfläche beeinflusst vor allem die katalytischen Eigenschaften. Die Ausbeute bestehender Prozesse kann erhöht beziehungsweise die Menge des eingesetzten, häufig kostenintensiven Katalysators entscheidend gesenkt werden. Zudem können aufgrund veränderter Reaktivität und veränderten Phasenumwandlungstemperaturen in den Nanomaterialien auch neue Reaktionen katalysiert werden.^{11,12}

Der dritte Punkt bezieht sich auf die Tatsache, dass sich nanostrukturierte Materialien aufgrund ihrer Dimensionierung im Wechselwirkungsbereich vieler Bio- und Makromoleküle (DNA, Proteine) befinden.^{13,14} Diese Wechselwirkungen ermöglichen molekulare Prozesse wie Selbstorganisation und -heilung, Erkennung und Adaption.¹⁵

Mit Nanomaterialien wird, wie zuvor beschrieben, in den unterschiedlichsten Forschungs- und Anwendungsgebieten gearbeitet. So gilt die Nanotechnologie als einer der Schlüssel zur Lösung der Zukunftsprobleme des 21. Jahrhunderts. Im Bereich Gesundheit können neue Diagnostik- und Therapiemethoden entwickelt werden.¹⁶ Effizientere Solarzellen und sparsamere Beleuchtungssysteme stellen Lösungen im Bereich Energie dar.⁸ In Mobilität, Transport und Konstruktion können beispielsweise neuartige Verbundwerkstoffe in damit einhergehende Leichtbausysteme eingebracht werden.¹⁷ Schließlich wird der Sektor Information und Kommunikation durch hochentwickelte Elektronikbauteile bereichert werden.¹⁸

Bereits heute gibt es viele, bekannte und weniger bekannte Alltagsanwendungen bei denen Nanomaterialien zum Einsatz kommen. Die selbstreinigende Oberfläche durch biomimetische Adaption des Lotuseffekts besitzt dabei schon einen gewissen Bekanntheitsgrad. Ebenso ist es relativ bekannt, dass zur effektiveren UV-Absorption in Fensterglas, Sonnenbrillen und Sonnencremes ZnO- und TiO₂-NP eingesetzt werden. Darüber hinaus haben die Verwendung von Kohlenstoffnanoröhren zur Herstellung extrem belastbarer Verbundwerkstoffe beispielsweise im Flugzeugbau, der Einbau von Halbleiter-Nanomaterialien in Leuchtdioden, Lasern und Solarzellen oder auch der Einsatz magnetischer NP als Kontrastmittel in der Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR-S.) bereits Bedeutung erlangt.

Die Erforschung nanoskaliger Kolloide ist ein wichtiger Bestandteil der Nanowissenschaften. Wie bereits erwähnt, hat die sprunghafte Entwicklung dieses Forschungszweigs erst Mitte des letzten Jahrhunderts begonnen. Entsprechend lag lange Zeit das Hauptaugenmerk der Forschung auf der Synthese und Charakterisierung verschiedener Nanopartikel. Immer neue Kolloide aus einer großen Vielzahl an Materialien konnten hergestellt werden. Zudem wurden die NP hinsichtlich ihrer Größe, Form und Oberflächenbeschaffenheit variiert.^{6,9}

Schon bald wurde allerdings deutlich, dass sich NP für die vorgesehenen Anwendungen in ihrer kolloidalen Form nur bedingt eignen. Jüngere Veröffentlichungen, welche sich vermehrt auf die Immobilisierung in selbstorganisierten Strukturen oder auf Substraten konzentrieren, besitzen daher eine zunehmende Bedeutung. In diesem



Abbildung 1.1: Die tiefrote Färbung einer GNP-Lösung hergestellt nach der Synthese von M. FARADAY.

Zusammenhang ebenfalls relevant wird das Verständnis der Effekte, welche durch die Wechselwirkung stark angenäherter NP entstehen. Ziel ist es schließlich, die kolloidal hergestellten NP so weiterzuverwenden, dass aus ihnen anwendungsorientierte Strukturen aufgebaut werden können.^{19,20} Für solche Strukturen besteht ein enormes Interesse in den Bereichen Sensorik, Photonik und Katalyse.^{21,22}

Im Kontrast dazu steht eine andere Problematik der Nanopartikelforschung. Während vielfältige Synthese- und Weiterverarbeitungswege für kolloidale Nanopartikel entwickelt wurden, gelten einige grundlegende Gesichtspunkte noch als unverstanden. So bestehen beispielsweise offene Fragen im Verständnis der Bildungsmechanismen kolloidaler Nanopartikel^{23,24} ebenso wie in einer einfachen qualitativen und quantitativen Analyse der Nanopartikel.²⁵⁻²⁷

2 Zielstellung und Struktur der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, gemischte Aerogele aus kolloidalen Halbleiter- und Metall-NP herzustellen und deren Eigenschaften zu untersuchen. Hierzu sollten die verschiedenen Nanopartikel zunächst separat synthetisiert und ausführlich charakterisiert werden. Die Metallkomponente sollte dabei variiert werden, um die Flexibilität der Gelsynthese aufzuzeigen sowie die intrinsischen elektronischen Eigenschaften der Gele zu beeinflussen. Nach entsprechender Vorbereitung der Kolloide waren diese mit den Methoden der Lichtbestrahlung sowie der H_2O_2 -Zugabe in verschiedenen Verhältnissen zu gelieren. Durch überkritische Trocknung sollten die erhaltenen Hydrogele in Aerogele überführt werden, welche anschließend bezüglich der Gesichtspunkte Struktur und Morphologie, Zusammensetzung, Porosität und optische Eigenschaften zu charakterisieren waren. Darüberhinaus sollte eine UV-Vis-spektroskopische Methode zur Bestimmung der Goldkonzentration in GNP-Lösungen bei einer Wellenlänge von 400 nm beschrieben und validiert werden. Die Goldkolloide sollten dabei bezüglich der Parameter Partikelgröße, Oberflächenfunktionalität und Oxidationsstufe des enthaltenen Golds variiert werden.

Die hierzu angefertigte Arbeit hat folgende Struktur. Im Theorieteil (Kapitel 3) werden zunächst die optischen Eigenschaften von GNP näher beleuchtet sowie analytische Methoden zur Gold-Konzentrationsbestimmung in GNP-Lösungen vorgestellt. Zudem erfolgt eine Einführung zum Stand der Forschung im Bereich nanopartikulärer Aerogele.

Im Experimentaltail (Kapitel 4) werden detailliert die angewendeten synthetischen Vorgehensweisen beschrieben. Zudem sind technische Details zu den zum Einsatz gekommenen analytischen Methoden und Apparaturen aufgeführt.

Im Ergebnisteil (Kapitel 5), dem eigentlichen Hauptteil der Arbeit, werden wiederum zwei Themenaspekte betrachtet. Ein Teil beschäftigt sich mit der Herstellung dreidimensionaler, hochporöser Netzwerkstrukturen, sogenannter Aerogele, aus Halbleiter- und Metallnanopartikeln. In einem weiteren Teil wird eine Methode beschrieben, die Stoffmengenkonzentration kolloidaler GNP-Lösungen mithilfe von UV-Vis-Messungen zu bestimmen. Zwischen beiden Themengebieten besteht zudem ein kausaler Zusammenhang, welcher in dieser Arbeit beleuchtet wird.

Die Grundbausteine für den Aufbau der Aerogele stellen Halbleiter- und Metallnanopartikel dar. Für ein späteres detailliertes Verständnis der Eigenschaften der Gelnetzwerke müssen die NP zunächst eingehend untersucht werden. Als Halbleiter-NP wurden CdTe-NP hergestellt und deren Kolloide ausführlich quantitativ und bezüglich Morphologie und optischer Eigenschaften untersucht (Abschnitt 5.1). Als Metall-NP wurden zunächst GNP betrachtet. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde die Palette noch erweitert. Hierfür wurden Pd- sowie bimetallische AuPd-NP hergestellt. Das Problem der begrenzten kolloidalen Stabilität der Metall-NP sollte mithilfe eines Ligandenaustauschs überwunden werden. In Abschnitt 5.2 werden Synthesen der Metall-NP sowie deren Charakterisierung diskutiert.

Eine einfache und schnelle Konzentrationsbestimmung der Metallkolloide war für den kontrollierten Aufbau von hybriden Gelnetzwerken unabdingbar. Hierzu wurde eine neue Methodik entwickelt, durch welche unter Einsatz der UV-Vis-Spektroskopie die Stoffmengenkonzentration in GNP-Lösungen bestimmbar ist. Eine umfangreiche Evaluation dieser Methodik in Kombination mit einer breiten Variation der Partikelparameter findet sich in Abschnitt 5.3.

Nach ausführlicher Untersuchung der nanoskaligen Grundbausteine wurden verschiedene Methoden getestet, um die NP zu gelieren, das heißt eine Selbstanordnung in hochporösen und weitverzweigten Netzwerkstrukturen, sogenannten Hydrogelen, zu erreichen. Ziel ist es hierbei, auf kontrolliertem Wege einen möglichst großen Anteil der hochinteressanten Halbleiter-Metall-Grenzfläche im Gelnetzwerk zu erzeugen. Hierbei kamen verschiedene Destabilisierungsmethoden zum Einsatz. Mithilfe einer überkritischen Trocknung wurden die hergestellten Hydrogele zu Aerogelen umgewandelt (Abschnitt 5.4).

Die Ergebnisse der ausführlichen Charakterisierung der hergestellten Hydro- und Aerogele befinden sich in Abschnitt 5.5. Die Gele werden hierin hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften, der Morphologie und elementaren Zusammensetzung sowie ihrer Porosität untersucht.

Solche hybriden Netzwerkstrukturen, welche die interessanten Eigenschaften ihrer nanoskaligen Bausteine, die Handhabbarkeit eines hochporösen, makroskopischen Festkörpers, eine riesige innere Oberfläche sowie ein enormes Auftreten der Halbleiter-Metall-Grenzfläche in sich vereinen, sind von besonderem Interesse für (photo-) katalytische und sensorische Anwendungen.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Optische Eigenschaften von Gold-Nanopartikeln

„Die Farben der kolloidalen Goldlösungen erklären sich durch das Zusammenwirken zweier Eigenschaften der Goldteilchen. Die Goldteilchen haben nämlich ein recht scharfes Maximum des Absorptionsvermögens im Grün, und zweitens ein Maximum des Reflexionsvermögens im Rotgelb. Sehr kleine Teilchen reflektieren schwach und absorbieren stark, sie machen die Lösung daher rubinrot. Grobe Teilchen reflektieren stark, zugleich wird die Kurve der reinen Absorption für sie niedriger und flacher, sie machen die Lösung deswegen blau. Für die Farbe der allergrößten Lösungen ist allein die Eigenschaft des Goldes, den rotgelben Teil des Spektrums stark zu reflektieren, ausschlaggebend, dadurch kommt ihre weniger satte blaugrüne Farbe zustande.“
„Bei sehr feiner Verteilung des Metalles in der Lösung ist die Farbe unabhängig von der Teilchengröße, der Absorptionskoeffizient ist der Konzentration der Lösung einfach proportional.“

Dieser Satz kann natürlich nur bis zu einer gewissen unteren Grenze in der Kleinheit der Teilchen Gültigkeit haben, da die Goldatome sich sicher optisch anders verhalten als kleine Goldkügelchen. Es wäre daher wahrscheinlich sehr interessant, die Absorption der Lösung mit allerkleinsten mikroskopischen Teilchen zu untersuchen und gewissermaßen optisch den Vorgang zu verfolgen, wie sich die Goldteilchen aus Atomen aufbauen.“²⁸

Gustav Mie, 1908

Das bemerkenswerte Zitat von G. MIE bietet eine direkte Überleitung zu den in diesem Kapitel beschriebenen optischen Eigenschaften von Gold-Nanopartikeln. Als Grundlage soll hierzu zunächst das LAMBERT-BEER'sche Gesetz dienen. Darin wird die Eigenschaft der Lichtabsorption von Substanzen in Lösung quantitativ beschrieben (vgl. Gleichung 3.1). Wird Licht mit der Intensität I_0 auf ein Medium der Schichtdicke d eingestrahlt, welches die absorbierende Substanz enthält, so kommt es zur Abschwächung des Lichts. Die hinter der Probe detektierte, transmittierte Strahlung besitzt demnach die Intensität I . Der dekadische Logarithmus dieses Intensitätsverhältnisses wird als Extinktion A bezeichnet. Diese ist wellenlängenabhängig und proportional zur Konzentration (in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) der gelösten, absorbierenden Spezies. Der Proportionalitätsfaktor zwischen diesen beiden Größen ist der dekadische molare Extinktionskoeffizient ϵ .

$$A = \lg \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (3.1)$$

Bezieht man Gleichung 3.1 auf ein einzelnes absorbierendes Teilchen so erhält man folgenden Ausdruck:

$$A = \sigma_{\text{Ext}} \cdot N \cdot d \quad (3.2)$$

3 Theoretische Grundlagen

Darin ist σ_{Ext} der Extinktionsquerschnitt eines Teilchens und N die Anzahldichte (in cm^{-3}) der in der Lösung befindlichen Teilchen. Handelt es sich bei den absorbierenden Teilchen um kolloidal gelöste Metall-NP, so kann festgestellt werden, dass sich die Extinktion additiv aus Lichtabsorption und -streuung zusammensetzt.

$$\sigma_{\text{Ext}} = \sigma_{\text{Abs}} + \sigma_{\text{Streu}} \quad (3.3)$$

Für sehr kleine Quecksilber-NP ($r=1 \text{ nm}$) wurde gezeigt, dass der Absorptionsquerschnitt ($\sigma_{\text{Abs}} = 10^{-14} \text{ cm}^2$) um ein Vielfaches größer als der Streuquerschnitt ($\sigma_{\text{Streu}} = 5.5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$) ist.²⁹ Man kann also schlussfolgern, dass die Extinktion so kleiner Hg-NP nahezu ausschließlich durch Absorption hervorgerufen wird. Die beiden Prozesse Absorption und Streuung sind allerdings auf unterschiedliche Weise vom Radius r des betrachteten NP abhängig. Während sich die Absorption proportional zu r^3 verhält, wächst die Streuung mit r^6 . Das bedeutet, dass mit steigender Partikelgröße der Streuanteil am Extinktionsspektrum stetig zunimmt und schließlich dominierend wird. Für die meisten der in dieser Arbeit hergestellten Metall-NP kann die Näherung $\sigma_{\text{Ext}} \approx \sigma_{\text{Abs}}$ angenommen werden, da deren Radien unter 10 nm liegen (Streuanteil bei diesem Radius etwa 5 %). Lediglich die mithilfe der Keimwachstumsmethode hergestellten GNP besitzen Radien zwischen 10 und 30 nm (vgl. Abbildung 5.20d), wodurch die Streuung des Lichtes einen nicht mehr vernachlässigbaren Anteil am Extinktionsspektrum einnimmt.

Bei Metallen kann die Absorption durch Plasmonenabsorption hervorgerufen werden, aber auch Anteile durch Interband-Übergänge sind enthalten. Die Plasmonenabsorption beschreibt eine kollektive Schwingung der Leitungselektronen, also des Elektronengases, um die Ruheposition, welche durch die raumfesten Atomrümpfe festgelegt ist. Das dabei entstehende Quasiteilchen wird als Plasmon bezeichnet. In einem metallischen Festkörper ist die Eigenfrequenz des Plasmons ω_p durch Gleichung 3.4 definiert.³⁰

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi \cdot n_e \cdot e}{m_e}} \quad (3.4)$$

Die Gleichung enthält mit der Elementarladung e und der Elektronenmasse m_e zwei Konstanten. Es wird daher deutlich, dass die Plasmonenfrequenz nur von der Valenzelektronendichte n_e abhängt. Da Metalle sehr ähnliche Gitterkonstanten haben und in dichtesten Kugelpackungen vorliegen, wird die Valenzelektronendichte hauptsächlich durch die Zahl der Außenelektronen des Metalls, also seiner Wertigkeit, bestimmt. Die Plasmonenfrequenz von einwertigem Silber liegt daher bei etwa 3.2 eV (ca. 400 nm), während sie bei zweiwertigen Metallen wie Quecksilber oder Palladium um etwa $\sqrt{2}$ größer ist (ca. 4.5 eV beziehungsweise 280 nm). Liegt der Energiebetrag des Interband-Übergangs energetisch in der Nähe der Plasmonenfrequenz, so wird die Plasmonenresonanz zu niedrigeren Energien (höheren Wellenlängen) verschoben. Für Gold ist dies im Vergleich zu Silber der Fall, weswegen seine Plasmonenfrequenz bei etwa 2.5 eV (ca. 510 nm) liegt.

Die kollektive Schwingung des Elektronengases kann mit dem Modell des klassischen harmonischen Oszillators beschrieben werden. Die Schwingungsgleichung des eindimensionalen, ungedämpften harmonischen Oszillators ist durch die Differentialgleichung 3.5 angegeben.

$$\ddot{x}(t) + \omega_p^2 x = 0 \quad (3.5)$$

3.1 Optische Eigenschaften von Gold-Nanopartikeln

Hierin ist bereits die zuvor beschriebene Plasmafrequenz ω_p enthalten. Mit dieser schwingt das Elektronengas mit der Auslenkung x um den Nullpunkt, welcher der Ruhelage der Elektronen im Schwerpunkt entspricht. Die Beschleunigung, die dabei auf das Elektronengas wirkt, wird als zweite Ableitung des Ortes nach der Zeit mit $\ddot{x}(t)$ ausgedrückt. Die Lösung dieser Differentialgleichung liefert eine Sinusfunktion, also eine harmonische Schwingung. Da jedoch in der Natur solche Bewegungen stets mit Reibung einhergehen, kommt es im zeitlichen Verlauf der Schwingung zu einer Dämpfung. Dieser Aspekt wird mithilfe der Schwingungsgleichung 3.6 des eindimensionalen, gedämpften harmonischen Oszillators beschrieben.

$$\ddot{x}(t) + \Gamma \dot{x} + \omega_p^2 x = 0 \quad (3.6)$$

Die Dämpfung des Systems wird durch den Term $\Gamma \dot{x}$ beschrieben. Die Dämpfungs- oder Abklingkonstante Γ wirkt auf die Geschwindigkeit \dot{x} der Schwingung. Nimmt man eine schwache Dämpfung an ($\Gamma < \omega_p$), so erhält man nach Lösen der Differentialgleichung erneut eine sinusförmige Funktion, allerdings mit einem exponentiellen Abfall der Amplitude. Die Dämpfungskonstante Γ definiert darüber hinaus die Halbwertsbreite des plasmonischen Absorptionssignals im UV-Vis-Spektrum eines Metallkolloids. Bei hohen Dämpfungskonstanten nahe der kritischen Dämpfung kann keine Plasmonenbande beobachtet werden. Bei Anregung wird das Elektronengas zwar einmalig ausgelenkt, kehrt aber danach wieder in seinen Grundzustand zurück. Zur Lichtabsorption kommt es schließlich, wenn eine solche gedämpfte Plasmonenschwingung im Metall durch eine externe, periodische Kraft angeregt wird. Dieser Zusammenhang wird durch die Schwingungsgleichung 3.7 des eindimensionalen, getriebenen, gedämpften harmonischen Oszillators beschrieben.

$$\ddot{x}(t) + \Gamma \dot{x} + \omega_p^2 x = E \cdot \sin \omega_{\text{Licht}} t \quad (3.7)$$

Die elektromagnetische Strahlung als Triebkraft wird dabei definiert durch ihre elektrische Feldstärke E , welche die Amplitude der Lichtwelle beschreibt. Die messbare Lichtintensität I hängt von E gemäß $I \sim E^2$ ab. Die Erregerfrequenz des eingestrahlten Lichtes ist ω_{Licht} . Da die elektromagnetische Strahlung die Plasmonenschwingung antreibt, kommt es zur maximalen Absorption, wenn ω_p und ω_{Licht} übereinstimmen (Resonanzfall).

Mithilfe des Modells des harmonischen Oszillators ließe sich das UV-Vis-Spektrum eines Metall-NP beschreiben, wenn lediglich plasmonische Effekte zur Lichtabschwächung führen würden. Wie zuvor erwähnt, treten bei der Absorption von Licht in Metall-NP allerdings auch Interband-Übergänge auf. Auf Grundlage der dielektrischen Funktion (vgl. Gleichung 3.8) wurde daher eine Theorie entwickelt, welche die Materialeigenschaften des Metalls gesamtheitlich beschreibt.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (3.8)$$

Die dielektrische Funktion beschreibt die Abhängigkeit der komplexen Dielektrizitätskonstante ϵ von der Frequenz ω des anregenden Lichtes. Mit ihr lassen sich viele Materialeigenschaften wie das Absorptions- und Streuverhalten von Licht oder die elektrische Leitfähigkeit beschreiben. Grundlage für die dielektrische Funktion sind die MAXWELL'schen Gleichungen, welche den Zusammenhang zwischen elektrischen

und magnetischen Feldern in Metallen herstellen. Die dielektrische Funktion besitzt eine komplexe Form. Dabei beschreibt der Realteil $\epsilon_1(\omega)$ die Streueigenschaften des Metalls und der Imaginärteil $\epsilon_2(\omega)$ dessen Absorptionseigenschaften. Für sehr kleine Metall-NP, in denen nur dipolare Plasmonenschwingungsmoden angeregt werden, können aus der dielektrischen Funktion der Streuquerschnitt σ_{Streu} (Gleichung 3.9) und der Extinktionsquerschnitt σ_{Ext} (Gleichung 3.10) abgeleitet werden.³¹

$$\sigma_{\text{Streu}} = \frac{k^4}{6\pi} 9V^2 \left| \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (3.9)$$

$$\sigma_{\text{Ext}} = 9 \frac{\omega}{c} \epsilon_m^{3/2} V \frac{\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + [\epsilon_2(\omega)]^2} \quad (3.10)$$

Dabei ist c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, V das Volumen des NP und k der Wellenzahlvektor der einfallenden Lichtquelle. Die prinzipiell frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante des das NP umgebenden Mediums ϵ_m wird für den Bereich des sichtbaren Lichts als konstant angesehen. Es wird deutlich, dass sowohl die komplexe dielektrische Funktion des NP als auch die Permittivität des umgebenden Mediums die optischen Eigenschaften des Metall-NP beeinflussen.

3.2 Methoden der Konzentrationsbestimmung in GNP-Lösungen

Die Kenntnis und damit verbunden die exakte Bestimmung der Stoffmengenkonzentration von elementarem Gold in kolloidalen GNP-Lösungen ist für viele Forschungs- und Anwendungsgebiete von elementarer Bedeutung. In Bereichen der medizinischen Therapie und Diagnostik, in biologischen Anwendungen und auch für toxikologische Diskussionen ist es daher unabdingbar, die Goldkonzentration exakt bestimmen und überwachen zu können.^{32–34} Weiterhin sind Forschungsfelder, die sich mit grundlegenden Fragen zu Goldkolloiden beschäftigen, in besonderem Maße daran interessiert, die exakte Metallkonzentration zu kennen. Beispielfhaft seien dafür die Bereiche Katalyse,^{35,36} Oberflächenfunktionalisierung und NP-Assemblierung³⁷ sowie die Studie von NP-Bildungsmechanismen zu nennen.³⁸ Eine ideale analytische Methode zur Bestimmung der Goldkonzentration in Goldkolloiden sollte dabei möglichst schnell und einfach zu handhaben sein, dabei nur einen geringen apparativen Aufwand besitzen und im besten Fall *in-situ* einsetzbar und preisgünstig sein. Eine Vielzahl verschiedener Analysemethoden wurde bereits erfolgreich angewendet, um Goldkonzentrationen zu bestimmen. In entsprechenden Übersichtsartikeln lassen sich hierzu Zusammenfassungen finden.^{26,39} In diesem Teil der Arbeit sollen einige dieser Methoden detaillierter beschrieben werden. Eine Gegenüberstellung der diskutierten Analysetechniken findet sich in Tabelle 7.4 im Anhang.

Mithilfe der UV-Vis-Spektroskopie wurden bereits vereinzelt Versuche unternommen, sowohl die Stoffmengenkonzentration von elementarem Gold als auch die Größe der GNP in kolloidalen Lösungen zu bestimmen. Beispielsweise wurden die spektrale Lage des lokalisierten Oberflächenplasmons (LSPR) sowie die Extinktion bei dieser Wellenlänge verwendet.^{40,41} Ähnliche Ergebnisse konnten erzielt werden, wenn die

Berechnungen auf einem Verhältnis der Extinktionen bei der LSPR und bei 450 nm (A_{LSPR}/A_{450}) basierten.^{25,42} Eine entscheidende Einschränkung besteht allerdings weiterhin. Die oben genannten Vorgehensweisen auf Basis der UV-Vis-Spektroskopie lassen sich nur anwenden, wenn die vermessenen Goldkolloide chemisch und morphologisch nahezu identisch sind. Es ist diesbezüglich bekannt, dass Faktoren wie Partikelform und -größenverteilung, die Art des umgebenden Mediums sowie die chemische Beschaffenheit der Partikeloberfläche durchaus Einfluss auf Lage und Form der LSPR sowie die Extinktion bei dieser Wellenlänge haben.^{42–44} Im Rahmen dieser Arbeit entstand daher eine umfangreiche Studie, die sich mit den oben genannten Einflüssen auf die Goldkonzentrationsbestimmung mittels UV-Vis-Spektroskopie bei einer Wellenlänge von 400 nm auseinandersetzt (vgl. Abschnitt 5.3). Weiterhin kann für eine solche Konzentrationsbestimmung bereits im Vorfeld festgehalten werden, dass diese nicht umsetzbar ist, wenn im untersuchten spektralen Bereich von 400 nm bereits andere in der Lösung befindliche Substanzen, beispielsweise Farbstoffe, Licht absorbieren.⁴⁵ Dadurch wäre die Extinktion nicht mehr allein durch die GNP hervorgerufen und daher kein direktes Maß für die Goldkonzentration. Solche Matrixeffekte würden also die Goldkonzentrationsbestimmung mithilfe der UV-Vis-Spektroskopie einschränken.

Mithilfe der Methode der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) wurde gezeigt, dass kolloidale GNP-Lösungen quantitativ untersucht werden können. Es wurden bemerkenswert niedrige Messabweichungen von unter 2 %⁴⁶ und Nachweisgrenzen von unter $1 \text{ pg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (etwa $5.1 \cdot 10^{-12} \text{ M}$) erreicht.⁴⁷ Dabei können die kolloidalen Goldlösungen direkt in die Plasmafackel eingesprüht^{39,48} oder zunächst mit Königswasser aufgelöst und anschließend in ionischer Form untersucht werden.⁴⁹ Darüberhinaus wurde berichtet, dass die Aggregation direkt eingesprühter GNP sowie Matrixeffekte durch andere in der Lösung befindliche Substanzen die Leistungsfähigkeit der Methode beeinträchtigen können.

Durch die Verwendung von Kleinwinkelröntgenstreuanalysen (SAXS-A.) kann die Goldkonzentration in Kolloidlösungen ebenfalls bestimmt werden. Hierzu wird die Volumenfraktion an metallischem Gold in absoluten Intensitätseinheiten gemessen und daraus die Goldkonzentration bestimmt.^{50,51} In einem standardmäßigen SAXS-Aufbau sind so GNP mit mittleren Partikelradien von 1–20 nm zugänglich. Die Messabweichung dieser Methode liegt bei unter 1 %. Voraussetzung für solche Messungen ist weiterhin, dass zwischen den GNP keine Wechselwirkungen vorliegen.

Traditionell eignen sich auch elektrochemische, konkret voltammetrische Analysemethoden, zur Konzentrationsbestimmung von Metallen. Die anodische *stripping*-Voltammetrie (ASV) stellt dabei eine leistungsstarke Technik dar, bei der die Goldkolloide zunächst chemisch oxidiert und die gelösten Goldionen danach an einer Elektrode reduktiv abgeschieden werden. Die anschließende anodische Oxidation wird voltammetrisch ausgewertet. Die Methode weist eine geringe Messabweichung von 2–3 % bei sehr niedrigen Nachweisgrenzen von $1 \cdot 10^{-8} - 10^{-10} \text{ M}$ auf.^{39,52,53} Darüber hinaus zeigen ASV-Untersuchungen in biologischen Proben vergleichbare Nachweisgrenzen und lediglich eine etwas höhere Messabweichung.^{54,55} Alternativ können Methoden der kathodischen Voltammetrie zum Einsatz kommen. Dabei unterscheidet man bezüglich der Beschaffenheit des angelegten kathodischen Potentials zwischen den beiden Modi “*linear sweep*”-⁵⁶ und “*differential pulse*”-Voltammetrie.^{56,57}

Zu Beginn allerdings müssen die GNP auf der Elektrode adsorbiert werden. Die darauffolgende Oxidation des adsorbierten Golds erzeugt Goldionen in Lösung, welche abschließend reduktiv an der Elektrode abgeschieden werden.

Auch im Bereich der Atomspektroskopie wurden quantitative Analysen an GNP-Lösungen durchgeführt. Üblicherweise werden hierzu die Kolloide zuvor in starken Säuren wie beispielsweise Königswasser aufgelöst. Zu dieser Verfahrensgruppe gehört unter anderem die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS). Untersuchungen von GNP-Lösungen mit dieser Methode führten zu sehr niedrigen Nachweisgrenzen von $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (etwa $5.1 \cdot 10^{-9} \text{ M}$).^{39,58,59} Inwiefern die Atomisierung der GNP in der hierfür verwendeten Acetylen-Flamme vollständig abläuft, ist momentan noch Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion. Ebenso der Atomspektroskopie zugeordnet ist die Methode ICP-OES. Auch hier konnten bei der Untersuchung kolloidaler Goldlösungen bemerkenswert niedrige Nachweisgrenzen von $5.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (etwa $2.7 \cdot 10^{-8} \text{ M}$) erreicht werden, allerdings verbunden mit einer etwas höheren Messabweichung von 10–20 %.⁶⁰ Außerdem wurde ebenfalls beobachtet, dass die Matrix der GNP-Lösungen die Leistungsfähigkeit der Methode beeinträchtigen kann.

Eine außergewöhnliche aber durchaus sehr leistungsfähige Analysemethode stellt die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) dar. Dabei wird die Probe mit Neutronen beschossen. Die dabei ablaufende Kernreaktion und die auf diesem Wege erzeugten Produkte sind für jedes Element spezifisch. Die Nachweisgrenze liegt bei unter 1 ppm (etwa $5.1 \cdot 10^{-9} \text{ M}$).^{61,62} Zudem weist die Methode eine sehr geringe Messabweichung von etwa 1 % auf. Diese wurde anhand einer Gold(I)-Salzlösung im für GNP-Lösungen typischen Konzentrationsbereich ($< 0.25 \text{ mM}$) bestimmt.⁶³ Allerdings sind bei dieser Methode keine Matrixeffekte zu erwarten, da die von der chemischen Umgebung des Atoms unabhängigen Goldkerne den Analyten darstellen. Zudem liegt der Durchmesser der untersuchten GNP in einer Größenordnung, bei der die Durchdringung der Neutronenstrahlung als vollständig betrachtet wird. Die Bestimmung der Au(0)-Konzentration in einer Goldkolloidlösung wurde in Bezug auf einen metallischen Goldstandard, eine dünne Goldfolie, durchgeführt.⁵⁹ Nachteilig bei dieser Methode ist zweifelsohne der enorme apparative Aufwand, da eine Neutronenquelle benötigt wird sowie die Tatsache, dass die Probe nach der Analyse radioaktiv verbleibt.

3.3 Geschichtliche Entwicklung der Aerogele und der heutige Stand der Forschung

Der Ursprung des Begriffs Aerogel ist unumgänglich mit den mittlerweile 85 Jahre alten Pionierarbeiten von S. KISTLER verbunden.^{64,65} Dabei wurden erstmalig verschiedene anorganische und organische Substanzen wie Metalloxide, Tartrate, Zellulose oder Gelatine mittels überkritischer Trocknung in den Aerogelzustand überführt. Die Aerogelforschung im 20. Jahrhundert wurde vornehmlich durch die mittels Sol-Gel-Prozess hergestellten Metalloxid-Aerogele dominiert. Dabei erfolgte die Gelierung durch kontrollierte Hydrolyse von Metallalkoxiden in ethanolischer Lösung. Neben Aerogelen der Oxide von Titan (TiO_2), Zirkonium (ZrO_2), Zinn (SnO_2) und Aluminium (Al_2O_3) wurde vor allem das Aerogel des Siliciumdioxids (SiO_2) inten-

3.3 Geschichtliche Entwicklung der Aerogele und der heutige Stand der Forschung

siv untersucht. Diese Materialien werden aufgrund ihrer strukturellen und daraus folgenden physikalischen Eigenschaften im Bereich der Filterung, Speicherung sowie der Wärme- und Schalldämmung eingesetzt.⁶⁶

Auf einem der Hydrolyse der Metallpräkursoren ähnlichen Wege, der Thiolyse, sind weitere Materialien als Gele zugänglich. Dabei werden die Metallvorstufenverbindungen unter Luftabschluss mit H_2S umgesetzt. Hierdurch können weitestgehend amorphe Gele erhalten werden, welche beispielsweise aus den Materialien WS_x ,⁶⁷ ZnS ⁶⁸ oder GeS_x ⁶⁹ bestehen. In der Gruppe von S. BROCK wurde auf diesem Wege zudem durch überkritische Trocknung ein GeS_2 -Aerogel hergestellt.⁷⁰

Einen alternativen Ansatz verfolgt die Forschungsgruppe um M. KANATZIDIS. Sie hat gezeigt, dass aus Metallchalkogenid-Clustern (z. B. $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$, $[\text{SnS}_4]^{4-}$), wenn diese mit Metallionen wie Pt^{2+} verbunden werden, hochporöse Netzwerkstrukturen aufgebaut werden können.⁷¹⁻⁷³ Auch hier konnte die überkritische Trocknung zur Erzeugung von Aerogelen erfolgreich eingesetzt werden. Die hergestellten Materialien werden beispielsweise als selektive Absorbentien oder für die heterogene Katalyse eingesetzt.^{74,75}

Die bisher beschriebenen Methoden der Aerogelherstellung umfassen stets die direkte Umsetzung von molekularen oder molekülähnlichen Präkursoren. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels soll die Herstellung von Hydro- und Aerogelen aus kolloidalen Nanopartikeln als Bausteine im Vordergrund stehen. Dieses Forschungsgebiet wurde in verschiedenen Übersichtsartikeln zusammengefasst.⁷⁶⁻⁸⁰ Erste Erkenntnisse wurden dabei in der Arbeitsgruppe von J.-P. BOILOT gewonnen. Dabei wurden Thiol-funktionalisierte CdS-NP mithilfe von H_2O_2 destabilisiert, was zur Ausbildung von transparenten Hydrogelen führte.⁸¹⁻⁸³ Der Zusammenhang zwischen Zugabemenge an Destabilisator H_2O_2 und der daraus resultierenden Gelmorphologie wurde wenig später detailliert untersucht.⁸⁴ Auf diesen Aspekt wird auch im Rahmen dieser Arbeit eingegangen (vgl. Abschnitt 5.4 und Abb. 5.36).

Im Jahr 2004 wurden diese Studien durch die Arbeitsgruppe um S. BROCK erneut aufgegriffen. Mit dem zuvor beschriebenen System, Thiol-stabilisierte CdS-NP mittels H_2O_2 -Zugabe zu gelieren und die erhaltenen Gele anschließend einer überkritischen Trocknung zu unterziehen, gelang erstmals die Herstellung eines CdS-Aerogels, dessen Bausteine kolloidaler Herkunft sind.^{85,86} Nach diesem Startschuss wurde die Palette der Chalkogenid-Aerogele umfassend erweitert. Thiolat-stabilisierte, in organischen Lösungsmitteln hergestellte CdS-, CdSe-, ZnS- und PbS-NP wurden durch Zugabe von H_2O_2 und Tetranitromethan oder durch Lichteinwirkung geliert.^{87,88} Zudem wurde gezeigt, dass die UV-Vis-Absorption von Xerogelen, also Gelnetzwerken, welche auf konventionellem Weg getrocknet wurden, im Vergleich zu den entsprechenden Aerogelen rotverschoben ist. Dadurch wird der Zusammenhang zwischen der Dimensionalität des Netzwerkes und den quantenmechanischen Eigenschaften seiner NP-Bausteine aufgezeigt.⁸⁹⁻⁹¹ In weiteren Studien wurde der Einfluss der Morphologie der Nanopartikelbausteine auf die resultierenden Eigenschaften der Aerogele untersucht. Dabei kamen Kern-Schale-Strukturen aus Thiol-stabilisierten CdSe/ZnS-NP oder anisotrope Teilchen wie CdSe-Nanostäbe oder verzweigte Nanopartikel zum Einsatz, welche Erkenntnisse zur Kontrolle der optischen und Porositätseigenschaften der Gele lieferten.⁹²⁻⁹⁴ In diesem Zusammenhang sei eine Arbeit von Sánchez-Paradinas *et al.* zu erwähnen, in welcher Aerogele aus Cd-

Se/CdS-Nanostäben hergestellt wurden, welche ungewöhnlich hohe Exzitonlebensdauern und enorme Fluoreszenzquantenausbeuten aufweisen.⁹⁵ Weiterhin wurden mechanistische Erkenntnisse zum Prozess der beschriebenen Gelherstellung gewonnen. Dazu gehört die Untersuchung des Einflusses der Stabilisatorwahl auf die Morphologie des hergestellten Gels⁹⁶ sowie das Aufzeigen der Reversibilität des Gelierungsvorgangs durch nachträgliche Zugabe von Stabilisator, ein Aspekt der auch in dieser Arbeit aufgegriffen wurde (vgl. Abschnitt 5.4.1 und Abb. 5.35).⁹⁷ Mithilfe von Ionenaustauschreaktionen im Gelnetzwerk wurde das Potential aufgezeigt, weitere Gelmaterialien zu erschließen, welche als kolloidale Nanopartikel nicht ohne Weiteres verfügbar sind.⁹⁸ Auf Grundlage dieser Erkenntnis konnten ZnS-Gele zur Reinigung von schwermetallbelastetem Wasser (Pb^{2+} , Hg^{2+}) angewendet werden.⁹⁹ In jüngerer Vergangenheit wurden weitere neue NP-Materialien erfolgreich zu Gelnetzwerken zusammengefügt und untersucht, darunter PbTe ,¹⁰⁰ PbSe ,¹⁰¹ Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ¹⁰² sowie InP .¹⁰³ Die in der Arbeitsgruppe von S. BROCK untersuchten Aerogele fanden darüber hinaus im Bereich Sensorik,¹⁰⁴ Thermoelektrika^{100,102,105} und Optoelektronik^{106–108} Anwendung.

In der Arbeitsgruppe von A. EYCHMÜLLER gelang 2008 erstmalig die Herstellung eines Aerogels aus Thiol-stabilisierten CdTe-Nanopartikeln im wässrigen Milieu.¹⁰⁹ Als Destabilisierungsmethode diente neben der Zugabe geringer Mengen H_2O_2 auch ein photochemischer Ansatz mithilfe einer intensiven Lampenbestrahlung. Damit stellt diese Veröffentlichung eine wichtige Grundlage für die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnisse dar. Durch die direkte Gelierung nicht-aufgereinigter NP-Lösungen können hybride Aerogele aus CdTe-Partikeln und Nanodrähten bestehend aus Cd-TGA-Komplexen erhalten werden.¹¹⁰ Zudem wurde erfolgreich die Eignung eines CdTe-Hydrogels als Biosensor für Enzymmoleküle demonstriert.¹¹¹ Wenig später wurden darüberhinaus die ersten auf Edelmetall-NP basierenden Aerogele überhaupt synthetisiert.^{112,113} Verwendung fanden dabei bisher die Edelmetalle Au, Ag, Pd und Pt sowie deren Kombinationen. Der Forschungsbereich der rein metallischen Aerogele wurde in der Folge intensiv untersucht.^{80,114,115} Vor allem im Bereich der Bioelektrokatalyse konnten hierbei bemerkenswerte Fortschritte erzielt werden.^{80,116–119} Die Herstellung rein metallischer Aerogele aus NP-Bausteinen gelang auch in anderen Arbeitsgruppen. Dabei kamen Ag-Nanohüllen sowie bimetallische Au/Ag-, Pd/Ag- und Pt/Ag-Nanohüllen zum Einsatz.^{120,121} Eine alternative Methode kolloidale NP zu gelieren ist die Verwendung von Tetrazol-Liganden.^{122,123} Die Gelierung erfolgt dabei durch Zugabe von Metallsalzen zur Tetrazol-stabilisierten Kolloidlösung. Dabei entstehen zwischen den Nanopartikeln Verknüpfungen, welche durch Komplexierung der zugegebenen Metallionen mit dem heteroaromatischen Ring des Tetrazol-Liganden erzeugt werden. Auf diese Weise konnten Aerogele aus CdTe-NP,¹²² Mischungen verschiedener Halbleiter-NP,¹²⁴ Halbleiter-SiO₂-Kern-Schale-Partikeln,¹²⁵ Silber-Kolloiden¹¹⁴ und Mischungen aus Halbleiter- und Metall-NP¹²⁶ hergestellt werden.

Die Verbindung von Halbleiter- und Metall-NP in einem porösen Aerogel ist auch einer der Hauptaspekte in der vorliegenden Arbeit. Entsprechend wurden die Fortschritte wissenschaftlich veröffentlicht.^{127,128} Auch in anderen Arbeitsgruppen konnte die Kombination von Halbleiter- und Metall-NP in einem hybriden Aerogelnetzwerk erreicht werden. Dazu zählen Aerogele aus silberbeschichteten und goldbe-

3.3 Geschichtliche Entwicklung der Aerogele und der heutige Stand der Forschung

schichteten CdS-NP,^{129,130} aus der Kombination von CdTe- und Au-NP und deren pH-Wert-induzierte Gelierung¹³¹ sowie aus der Kombination von CdSe-NP mit Ag-NP, hohlen Ag-NP und Au-NP.¹³²

Auch aus metalloxidischen NP konnten Aerogele hergestellt werden. Exemplarisch sollen hierfür die Verwendung von BaTiO₃-NP¹³³ und die Verwendung einer Mischung aus Anatas-NP (TiO₂) und superparamagnetischen Magnetit-NP (Fe₃O₄)¹³⁴ genannt werden. Mithilfe eines ternären hybriden Aerogels aus Anatas- und Gold-NP sowie Wolframoxid-Nanodrähten (WO₃) konnten Fortschritte im Bereich der Photokatalyse erzielt werden.¹³⁵ Auch in einer sehr aktuellen Arbeit von A. FREYTAG *et al.* wurden oxidische Fe₂O₃-NP geliert.¹³⁶ Darüber hinaus kamen auch noch verschiedene Edelmetall-NP sowie CdSe/CdS-Nanostäbe zum Einsatz. Die Besonderheit dieser Arbeit allerdings ist die neuartige Trocknungsmethode. Statt der etablierten überkritischen Trocknung mithilfe von CO₂ in einem Autoklaven wurde hier eine Kombination aus Schockfrostung und anschließender Gefriertrocknung der Hydrogele erfolgreich angewendet. Veröffentlichungen wie diese und weitere aus der jüngeren Vergangenheit zeigen, dass das Forschungsgebiet der aus Nanopartikeln aufgebauten Aerogele sowohl in Bezug auf die eingesetzten Materialien und deren Kombinationen, die Gelierungs- und auch Trocknungsmethodiken als auch bezüglich der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten viele interessante Fragen bereithält, die zukünftig noch beantwortet werden müssen.

4 Synthetische Vorgehensweise und Apparaturen

Für alle Synthesen wurde ausschließlich entionisiertes und porengefiltertes Reinstwasser (*Milli-Q*, Merck Millipore) verwendet. Glasgeräte, Magnetrührstäbe und weitere mit Synthesereagentien in Kontakt stehende Labormaterialien wurden vor Gebrauch gründlich mit Königswasser gereinigt. In Tabelle 4.1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien, der Hersteller sowie die angegebene Reinheit in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt.

4.1 Synthetische Vorgehensweise

4.1.1 Synthese von 5-Mercaptomethyltetrazol

Die Synthese des 5-Mercaptomethyltetrazol (TzSH) erfolgte in zwei Teilschritten nach der Vorschrift von LESNYAK *et al.*¹²² Im ersten Schritt (vgl. Abb. 4.1) wird zunächst das 5-Chloromethyltetrazol (**4**) durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition (HUISGEN-Reaktion) von Natriumazid an Chloracetonitril (CAN) (**1**) gebildet.¹³⁷ Im zweiten Schritt (vgl. Abb. 4.2) wird unter Verwendung von Thioharnstoff das Chlorid (**4**) zum Thiol (**7**) umgewandelt.

5-Chloromethyltetrazol. In einer typischen Synthese werden zunächst 350 mL getrocknetes Tetrahydrofuran (THF) in einem 1-L-Dreihalskolben für 30 min mit N₂ gespült. Anschließend werden unter starkem Rühren und N₂-Gegenstrom 58.5 g wasserfreies AlCl₃ (0.44 mol) langsam in den Kolben gegeben. Die Lösung wird dabei mit einem Eisbad gekühlt. Es entsteht nach kurzer Zeit eine homogene, weiße Suspension. Ebenfalls unter N₂-Gegenstrom und Kühlung werden 77.6 g Natriumazid (NaN₃, 1.2 mol) langsam zum Reaktionsgemisch gegeben und dieses für 2 h refluxiert.

Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 32.3 g CAN (27 mL, 0.43 mol) hinzugegeben. Danach wird das Gemisch für 24 h refluxiert. Hierbei koordiniert das AlCl₃ über das Stickstoffatom des Nitrils und bildet den Komplex (**2**).¹³⁸ Am so aktivierten Nitrilkohlenstoff erfolgt der nukleophile Angriff des Azidanions und die anschließende Cyclisierung zum Tetrazolintermediat (**3**).

Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und durch Zugabe von 150 mL HCl (25 %ig) wässrig aufgearbeitet. Dabei bildet sich das 5-Chloromethyltetrazol (**4**). Die Reaktionslösung wird filtriert und der Filterkuchen mit Diethylether gewaschen. Nach Phasentrennung wird die organische Phase komplett einrotiert. Im erhaltenen Feststoff können noch Aluminiumsalze vorhanden sein, da Al³⁺ mit THF Komplexe bildet, welche in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Im Lösungsmittelgemisch Diethylether/Chloroform (1:4) lässt sich bei erhöhter Temperatur (ca. 75 °C) das 5-Chloromethyltetrazol allerdings im Gegensatz zu den Aluminiumkomplexen lösen,

Substanz	Hersteller	Reinheit
1-Dodecanthiol	Sigma-Aldrich	98 %
2-Propanol	Sigma-Aldrich	99.5 %
4-Vinylbenzylchlorid	Sigma-Aldrich	90 %
Aceton	Merck	99.8 %
Aluminiumchlorid	Acros Organics	99 %
Aluminiumtellurid	Cerac Inc.	99.5 %
Ascorbinsäure	Merck	≥99 %
Cadmiumperchlorat-Hexahydrat	Alfa-Aesar	≥99.999 %
Chloroform	Carl Roth	≥99 %
Diethylether	Carl Roth	≥99.5 %
Ethanol	Carl Roth	≥99.5 %
Ethylacetat	Carl Roth	≥99.5 %
Kupfer(II)-nitrat	Alfa-Aesar	99.999 %
Mercaptobernsteinsäure (MSA)	Alfa-Aesar	98 %
Methanol	VWR	99.9 %
<i>N,N</i> -Dimethyloctadecylamin	Acros Organics	89 %
Natriumazid	Carl Roth	≥99 %
Natriumborhydrid	Sigma-Aldrich	99.99 %
Natriumcitrat-Dihydrat	Sigma-Aldrich	99 %
Natriumhydroxid	Sigma-Aldrich	≥98 %
<i>n</i> -Hexan	Carl Roth	95 %
Palladium(II)-chlorid	Sigma-Aldrich	99 %
Pluronic F-127	Sigma-Aldrich	-
Polyvinylpyrrolidon	Alfa-Aesar/Acros Organics	-
Salpetersäure	Fischer Scientific	70 %
Salzsäure	VWR	37 %
Schwefelsäure	Sigma-Aldrich	≥99.5 %
Tetrachlorogoldsäure-Trihydrat	Sigma-Aldrich	99.9 %
Tetrahydrofuran (THF)	Carl Roth	≥99.9 %
Thioglykolsäure (TGA)	Sigma-Aldrich	≥99 %
Thioharnstoff	Carl Roth	≥99 %
Toluol	Sigma-Aldrich	≥99.9 %
Wasserstoffperoxid	Sigma-Aldrich	30 %

Tabelle 4.1: Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien inklusive Hersteller sowie der angegebenen Reinheit in alphabetischer Reihenfolge.

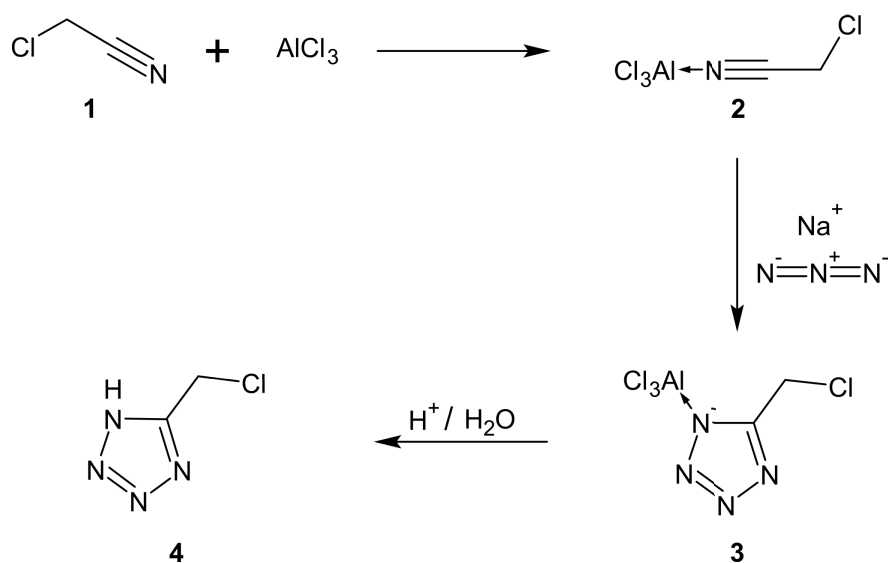


Abbildung 4.1: Im ersten Syntheseschritt wird durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition von Natriumazid an CAN (1) und anschließender wässriger Aufarbeitung das 5-Chloromethyltetrazol (4) erzeugt.

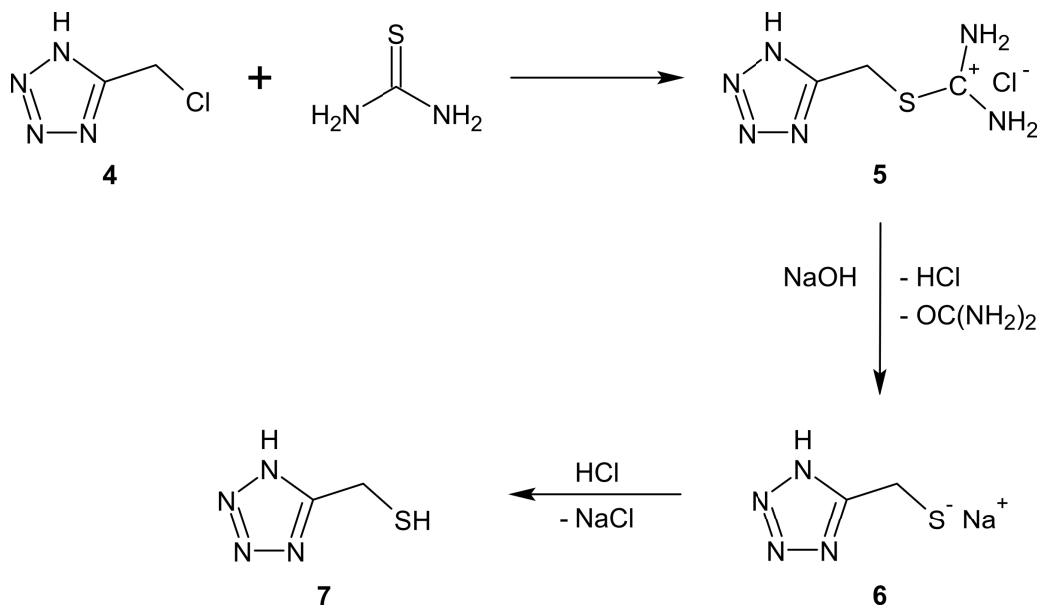


Abbildung 4.2: Im zweiten Schritt wird 5-Chloromethyltetrazol (4) mit Thioharnstoff umgesetzt, wobei das Isothiuroniumsalz (5) entsteht. Durch basische Spaltung und anschließende Protonierung wird das 5-Mercaptomethyltetrazol (7) hergestellt.

sodass diese heiß abfiltriert werden können. Nach erneutem Einrotieren der organischen Phase kann das Produkt in Diethylether/Chloroform (1:4) umkristallisiert werden.

Die erhaltene Substanz ist ein weißes Pulver mit nadelförmigen Kristallen. Der experimentell bestimmte Schmelzpunkt von 88 °C stimmt exakt mit dem Literaturwert überein.¹²² Abbildung 7.1 im Anhang zeigt das ¹H-NMR des Produktes aufgenommen in deuteriertem Dimethylsulfoxid (DMSO). ¹H-NMR, δ , ppm: 5.1 s (2H, CH₂).

Das einzige Signal stimmt sehr gut mit dem Literaturwert überein.¹³⁷ Das breite Signal bei 3.38 ppm lässt sich nicht in der Literatur wiederfinden. Ob dieses durch das H-Atom am Tetrazol-Ring hervorgerufen wird, lässt sich nur vermuten. Allerdings konnte es im ¹H-NMR der zweiten Synthesestufe (vgl. im Anhang Abbildung 7.2) nicht wiedergefunden werden. Daher wird es hier nicht weiter betrachtet.

5-Mercaptomethyltetrazol (TzSH). Für den zweiten Syntheseschritt werden 1.13 g (9.6 mmol) 5-Chloromethyltetrazol (**4**) und 0.84 g (11 mmol) Thioharnstoff in 25 mL Ethanol gelöst und die Lösung für 1.5 h unter Rückfluss gekocht. Dabei greift das Schwefelatom im Thioharnstoff nukleophil am Kohlenstoff der Chloromethyl-Seitenkette an. Das Chlorid wird dabei substituiert unter Bildung eines im Ethanol unlöslichen Isothiuroniumsalzes (**5**).

Das erhaltene weiße Salz wird über eine Fritte abgesaugt und mit Ethanol gespült. Es lässt sich in 25 mL NaOH-Lösung (2.4 M) aufnehmen. Die so erhaltene basische Lösung wird für 2 h unter Rückfluss gekocht, wobei unter Abspaltung von Harnstoff das Natrium-Salz des 5-Mercaptomethyltetrazols (**6**) erhalten wird. Durch Zugabe von HCl (2 M) wird ein pH-Wert von 1 eingestellt. Dabei wird durch Protonieren der Mercaptofunktionalität schließlich 5-Mercaptomethyltetrazol (**7**) erzeugt. Die Lösung wird komplett einrotiert, der verbleibende Feststoff mehrfach mit Ethylacetat extrahiert, die erhaltene organische Lösung getrocknet und erneut vollständig einrotiert. Das 5-Mercaptomethyltetrazol lässt sich im Gemisch Ethylacetat/*n*-Hexan umkristallisieren. Abbildung 7.2 im Anhang zeigt das ¹H-NMR des Produktes aufgenommen in deuteriertem DMSO. ¹H-NMR, δ , ppm: 3.42 t (1H, J=8.2 MHz, SH), 4.03 d (2H, J=8.2 MHz, CH₂).

Anhand der guten Übereinstimmung mit Literaturwerten¹²² konnte das Produkt eindeutig als 5-Mercaptomethyltetrazol identifiziert werden. Das Singulett-Signal bei 1.91 ppm lässt sich vermutlich auf die CH₃-Gruppe von Essigsäure zurückführen (Literatur: 1.91 ppm, s),¹³⁹ welche bei der Extraktion des sauren Produkts mit Essigsäureethylester infolge von Esterspaltung entstanden sein könnte. Da Essigsäure vergleichsweise geringer flüchtig ist, wurde diese eventuell nicht vollständig entfernt, störte allerdings nicht im weiteren Verlauf.

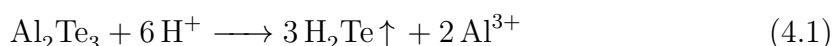
4.1.2 Synthese und Aufreinigung der CdTe-Nanopartikel

In einer typischen CdTe-NP-Synthese^{127,140} werden Cd(ClO₄)₂ · 6 H₂O (4.58 g, 10.94 mmol) und Thioglykolsäure (TGA) (1.31 g, 14.22 mmol) beziehungsweise TzSH (3.17 g, 27.35 mmol) in einem Dreihalskolben in 500 mL Wasser gelöst. Für TGA entspricht dabei das Cd:Thiol-Verhältnis dem in der Literatur beschriebenen Wert von 1:1.3.¹⁴¹ Für TzSH konnte bei diesem Wert keine ausreichende Stabili-

sierung der NP erreicht werden, sodass bei dieser Partikelsynthese ein Cd:Thiol-Verhältnis von ca. 1:2.5 verwendet wurde.¹⁴²

Der pH-Wert der Cd^{2+} /Thiol-Lösung wird mit Hilfe von 1 M NaOH-Lösung (ca. 20 mL) auf 12 eingestellt. Dabei ist eine weißliche Trübung der Lösung festzustellen. In einem separaten Kolben werden ca. 10 mL H_2SO_4 (0.5 M) vorbereitet. Ein dritter leerer Kolben wird bereitgestellt, in welchem später das als Tellurquelle verwendete Al_2Te_3 zersetzt werden soll. Die drei Kolben werden mit Schliffventilen und Septen versehen, mittels Schläuchen und Gaseinleitungsrohren aufeinanderfolgend miteinander verbunden und über eine SCHLENK-Apparatur für 30 min mit Argon gespült um gelösten Sauerstoff auszutreiben. Ein schematischer Syntheseaufbau ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

Al_2Te_3 (0.8 g, 1.83 mmol) wird zunächst unter Schutzgas eingewogen und anschließend bei anhaltendem Ar-Strom in den leeren Kolben gegeben. Die gesamte Apparatur wird erneut für ca. 45 min mit Argon gespült. Im Anschluss wird der Ar-Strom vermindert und es erfolgt die langsame Zugabe der H_2SO_4 über ein Septum zum Al_2Te_3 , wodurch nach Gleichung 4.1 H_2Te freigesetzt und mithilfe des Ar-Stroms ins Reaktionsgefäß transportiert wird.



Am Gasauslass der Apparatur wurden zudem zwei Gaswäscher gefüllt mit Natronlauge angeschlossen, um nicht umgesetztes H_2Te -Gas zu entfernen. Beim Einleiten des H_2Te in die Cd-Salzlösung färbt sich diese dunkelrot bis braun. Hierbei erfolgt die Bildung der molekularen NP-Präkursoren (vgl. Abb. 5.1a und Gleichung 5.1). Nach vollständiger Zugabe der H_2SO_4 und abgeschlossener Zersetzung des Al_2Te_3 wird der Ar-Strom noch für weitere 15 min fortgesetzt, um eventuell in der Lösung verbliebenes H_2Te -Gas aus dem Reaktionsmedium zu entfernen. Der Ar-Strom durchläuft zudem am Auslass der Syntheseapparatur eine Gaswäsche, um noch enthaltenes H_2Te -Gas abreagieren zu lassen.

Das Reaktionsgefäß wird anschließend unter Atmosphärenbedingungen im Rückfluss gekocht. Dabei wandeln sich die NP-Präkursoren in CdTe-NP um (vgl. Abb. 5.1b und Gleichung 5.2). Die Farbe der Lösung verändert sich zu einem kräftigen Rot. Je nach benötigter Größe der Partikel kann die Dauer der Wachstumsphase einige Minuten bis über 24 h betragen.

Zur Aufreinigung wird die abgekühlte Reaktionslösung über eine Fritte abgesaugt, um nicht umgesetzte Cd-Thiolkomplexe als weißen Feststoff abzutrennen. Die Reaktionslösung wird anschließend an einem Rotationsverdampfer bis zur Löslichkeitsgrenze eingengt. Diese kann an der einsetzenden Koagulation und der damit verbundenen, deutlich sichtbaren Lichtstreuung der Probe erkannt werden. Ziel dieser Aufkonzentration ist die selektive Fällung der CdTe-NP durch geringe Mengen 2-Propanol. Die ausgefällten NP werden abzentrifugiert und dabei von in der Lösung befindlichen Salzen und überschüssigem Stabilisator gereinigt. Durch Zugabe geringer Mengen destillierten Wassers können die abgetrennten NP wieder redispersiert werden.

TGA-stabilisierte CdTe-NP wurden von Dr. V. LESNYAK, Dr. A. DUBAVIK sowie S. LEUBNER (alle TU Dresden) synthetisiert. Die Synthese TzSH-stabilsierter CdTe-NP erfolgte durch A. WOLF (TU Dresden).

4.1.3 Synthese von Octadecyl-*p*-vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid und dessen Verwendung zum Phasentransfer von Halbleiter- und Metallnanopartikeln

Die Synthese des quartären Ammoniumsalzes Octadecyl-*p*-vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid (OVDAC) erfolgt anhand einer MENSCHUTKIN-Reaktion durch die nukleophile Substitution von *N,N*-Dimethyloctadecylamin an 4-Vinylbenzylchlorid. Dabei wurde eine Synthesevorschrift von AOYAGI *et al.* verwendet. Die OVDAC-Synthese und -Bereitstellung wurden von Dr. V. LESNYAK (TU Dresden) und von J. WASTERNAK unter Betreuung von R. WENDT (beide HU Berlin) durchgeführt.

Für den Phasentransfer der CdTe-NP wird eine Lösung von 40 mg OVDAC in 1 mL Toluol hergestellt. Gegebenenfalls muss zum vollständigen Auflösen des OVDAC die Lösung leicht erwärmt werden. Anschließend werden 0.5 mL aufgereinigtes, wässriges CdTe-Kolloid zur OVDAC-Lösung gegeben und die Mischung für 20 min geschüttelt, um den Phasentransfer zu ermöglichen. Nach anschließender Zentrifugation (3 min, 5000 U · min⁻¹) kann die überstehende, die NP-enthaltende Toluolphase abpipettiert werden. Die CdTe-NP werden durch Zugabe von Aceton gefällt, zentrifugiert und können danach erneut in Toluol redispergiert werden.

4.1.4 Synthese von Goldnanopartikeln durch Reduktion mit NaBH₄ in Anwesenheit von Citrat

Die Synthese der GNP nach BROWN *et al.* beinhaltet die Reduktion des Goldpräkursors HAuCl₄ bei Raumtemperatur in wässriger Lösung mittels NaBH₄ in Gegenwart von Natriumcitrat.¹⁴³

Die Synthesedetails wurden dabei wie im Folgenden beschrieben leicht modifiziert. In einem Erlenmeyerkolben werden zu 200 mL Wasser 11.6 mL einer HAuCl₄-Lösung (5.08 mM) gegeben. Anschließend werden in kurzen Zeitabständen (ca. 30 s) zuerst 4.64 mL einer wässrigen Natriumcitrat-Lösung (34 mM) und danach 2.32 mL einer wässrigen Lösung von NaBH₄ (45 mM) und Natriumcitrat (34 mM) zur Goldsalzlösung zugefügt. Die Zugabe der NaBH₄-Lösung muss dabei schnellstmöglich und unter starkem Rühren erfolgen, um eine möglichst enge Größenverteilung der NP zu gewährleisten. Zudem wird stets eine frisch angesetzte Natriumcitrat-Lösung verwendet und das NaBH₄ erst unmittelbar vor der Zugabe unter Eiskühlung gelöst.

Bei der schnellen Zugabe der NaBH₄-Lösung verfärbt sich das Reaktionsgemisch schlagartig von schwach gelblich zu tief rot. Abschließend wird die so hergestellte GNP-Lösung noch für einige Minuten weitergerührt, um entstandenes H₂-Gas aus der Lösung zu vertreiben. Das finale Kolloid besitzt unter Annahme eines vollständigen Umsatzes eine Goldkonzentration von 2.7 mM.

4.1.5 Umfunktionalisierung der Metall-NP mit Mercaptobernsteinsäure (MSA)

Um eine vollständige Bedeckung der GNP-Oberfläche mit MSA zu erreichen, wurde ein 100facher Überschuss an Thiol verwendet. Grundlagen für die berechnete Thiol-

menge stellt der theoretisch bestimmte Platzbedarf eines MSA-Moleküls auf einer Goldoberfläche von 0.2 nm^2 dar.¹⁴⁴

In einer typischen GNP-Funktionalisierung werden 50 mL einer wässrigen MSA-Lösung mit NaOH-Lösung (1 M) auf einen pH-Wert von 6–7 eingestellt. Anschließend werden 150 mL der Lösung Citrat-stabilisierter GNP ($c_{\text{Au}} \approx 2.5 \text{ mM}$) langsam und unter starkem Rühren zur MSA-Lösung getropft. Der vollständige Ligandenaustausch wird erzielt, indem das Reaktionsgemisch lichtgeschützt über Nacht weitergerührt wird.

Für die Aufkonzentrierung und Reinigung der MSA-stabilisierten GNP wurden Zentrifugenfilter Vivaspin 20 (*Sartorius*) mit Polyethersulfonmembran und einem MWCO von $30000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ verwendet. Durch wiederholtes Zentrifugieren bei $1500 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ ($\approx 362 \text{ g}$) und Spülen mit entionisiertem Wasser wurde eine 20fache Aufkonzentration der GNP-Lösung erreicht.

4.1.6 Synthese von Palladiumnanopartikeln durch Reduktion mit NaBH_4 in Anwesenheit von Citrat

Für die erfolgreiche Synthese von Pd-NP ist die sorgfältige Herstellung der Pd-Präkursorlösung essentiell. Da diese nur begrenzt haltbar ist beziehungsweise durch Ausbildung von mehrkernigen Hydroxokomplexen altert und verändert wird, ist es notwendig, stets eine frisch hergestellte Präkursorlösung zu verwenden. Hierfür werden 177 mg (1 mmol) PdCl_2 in 194 μL 40 %iger HCl vorsichtig gelöst, für etwa 30 min im Ultraschallbad behandelt und anschließend im Maßkolben mit Wasser auf 100 mL aufgefüllt, wodurch eine H_2PdCl_4 -Lösung (10 mM) erhalten wird. Für die Pd-NP-Synthese muss die Präkursorlösung innerhalb weniger Minuten verwendet werden.

Die Synthese der Pd-NP wurde von B. MÄRKER (HU Berlin) im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt. In einem Zweihalskolben werden 43.75 mL Wasser vorgelegt und unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. In schneller Abfolge werden unter starkem Rühren 2.4 mL der Pd-Salzlösung (10 mM), 30 s später 1.1 mL einer Natriumcitratlösung (34 mM) und wiederum 30 s später 4.4 mL einer wässrigen Lösung von NaBH_4 (25 mM) und Natriumcitrat (34 mM) zum Reaktionsgemisch gegeben. Die Lösung verfärbt sich dabei schlagartig von schwach gelblich zu intensiv dunkelbraun bis schwarz. Die Reaktionslösung wird anschließend für weitere 10 min unter Rückfluss weitergekocht und danach abgekühlt.

4.1.7 Synthese von bimetallicen Au/Pd-NP durch keimvermitteltes Wachstum

Die Synthese der bimetallicen Au/Pd-NP wurde von B. MÄRKER (HU Berlin) im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt. Für das keimvermittelte Wachstum der Au/Pd-NP werden zunächst Gold-Keimpartikel hergestellt. Deren Synthese orientiert sich dabei an der von JANA *et al.* beschriebenen Methode.¹⁴⁵ Eine Modifizierung stellt das Lösen des NaBH_4 in 0.1 M NaOH-Lösung anstelle von destilliertem Wasser dar.

Zu 34.3 mL einer Lösung von HAuCl_4 (0.2 mM) und Natriumcitrat (0.2 mM) werden 700 μL einer eisgekühlten Lösung von NaBH_4 (0.1 M, in 0.1 M NaOH-Lö-

sung) rasch und unter starkem Rühren zugegeben. Die Reaktionslösung verfärbt sich sofort orangerot. Nach etwa 10-minütigem Rühren hat sich eine weinrote Färbung eingestellt und die GNP können innerhalb der nächsten 2 h als Keime verwendet werden.

Für den zweiten Syntheseschritt wird eine Lösung von Gold-Keimpartikeln, Natriumcitrat (0.1 mM) und Ascorbinsäure (0.1 M) im Reaktionsgefäß vorgelegt und die zuvor beschriebene Palladiumpräkursorlösung (H_2PdCl_4 , 10 mM) zügig und unter Rühren hinzugegeben. Dabei verfärbt sich das Reaktionsgemisch langsam bräunlich. Nach 30 min Rühren ist die Synthese abgeschlossen und die erhaltenen bimetalischen NP können mit MSA umfunktionalisiert werden.

Die Konzentrationsverhältnisse von vorgelegten Au-Keimen und zugegebenem Pd-Präkursor bestimmen die finalen Radienverhältnisse der bimetalischen NP. Unter Annahme einer Kern-Schale-Struktur lässt sich dieser Zusammenhang mithilfe von Gleichung 4.2 ausdrücken. Dabei sind $[\text{Pd(II)}]$ und $[\text{Au(0)}]$ die Konzentrationen der Pd-Präkursor- beziehungsweise der Au-Keimlösung, d_{Pd} die Dicke der Pd-Hülle, r_{K} der Radius des Goldkerns sowie a_{Pd} und a_{Au} die Gitterkonstanten von Palladium (3.8907 Å) und Gold (4.079 Å).¹⁴⁶

Lösungen von Au-Keimen und Pd-Präkursor wurden so kombiniert, dass einerseits die Gesamt-Metallkonzentration 0.1 mM beträgt und andererseits bimetalische Au/Pd-NP hergestellt werden, bei denen die Hüllendicke 25 %, 50 % und 75 % des Kernradius beträgt. Diese werden im weiteren Verlauf als AuPd25, AuPd50 und AuPd75 bezeichnet. Die Zugabe an Pd-Präkursor erfolgte in einem Schritt, da ein mehrfaches Hinzugeben eine Verbreiterung der Größenverteilung der Partikel begünstigen würde.

$$\frac{[\text{Pd(II)}]}{[\text{Au(0)}]} = \left[\left(\frac{d_{\text{Pd}}}{r_{\text{K}}} + 1 \right)^3 - 1 \right] \cdot \frac{a_{\text{Pd}}^3}{a_{\text{Au}}^3} \quad (4.2)$$

4.1.8 Synthese von Goldnanopartikeln durch Reduktion mit NaBH_4

Die Synthese der GNP, welche durch die Reduktion von HAuCl_4 mit NaBH_4 erhalten werden (GNP_{BH_4}), orientiert sich an einer zuvor von POLTE *et al.* beschriebenen Methode.²³ In einem typischen Syntheseansatz werden 5 mL einer HAuCl_4 -Lösung (0.5 mM) und 5 mL einer frisch hergestellten NaBH_4 -Lösung in einem Glasgefäß unter starkem Rühren schnell zusammengegeben. Die Lösung verfärbt sich dabei sofort orangebraun und geht nach wenigen Sekunden in eine tiefrote Färbung über. Das Reaktionsgemisch wird für einige Minuten weitergerührt, bis das in Lösung verbliebene BH_4^- vollständig umgesetzt ist und entstandenes H_2 -Gas aus dem Gefäß ausgetrieben wurde.

GNP_{BH_4} -Synthesen bei anderen Au(0)-Konzentrationen wurden auf gleiche Weise durchgeführt. Die Konzentration der NaBH_4 -Lösung wurde so angeglichen, dass stets ein Gold-zu- BH_4^- -Verhältnis von 1:4 eingehalten wird. GNP_{BH_4} -Lösungen mit vergrößertem, mittleren Partikelradius lassen sich durch behutsames Erwärmen der Standardsyntheselösungen unter Verschluss erzeugen.

4.1.9 Synthese von Goldnanopartikeln durch Reduktion mit Natriumcitrat

Der große Umfang verschiedener Synthesen von GNP, welche durch die Reduktion von HAuCl_4 mit Natriumcitrat erhalten werden (GNP_{cit}), wurde teilweise von A. BIRNBAUM (HU Berlin) erarbeitet. Die Herstellung der GNP_{cit} basiert auf der sehr bekannten TURKEVICH-Synthese.¹⁴⁷ In einer typischen Synthese werden 199 mL HAuCl_4 -Lösung (0.25 mM) zum Sieden gebracht und anschließend 1 mL einer Natriumcitrat-Lösung (0.5 M) zugegeben. Dabei lassen sich farblich einige Veränderungen beobachten. Die zunächst blassgelbe Lösung wird bei Zugabe des Citrats sofort farblos. Nach kurzer Zeit verfärbt sich die Lösung durch das Einsetzen der Reduktion erst grau und dann violett. Die Reaktionslösung wird solange weitergekocht bis eine konstante, tief weinrote Färbung der Lösung erreicht wurde (ca. 20 min) und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Wie in der Literatur beschrieben lässt sich die finale Größe der GNP_{cit} durch Variation der Syntheseparameter beeinflussen.¹⁴⁸ So wurden GNP_{cit} mit gleicher $\text{Au}(0)$ -Konzentration aber unterschiedlicher Größe durch die Veränderung der Synthesetemperatur, der Volumina der zusammengegebenen Lösungen sowie der Zugabereihenfolge erhalten.

GNP_{cit} mit abweichender $\text{Au}(0)$ -Konzentration (0.125 mM, 0.5 mM) können in gleicher Weise nach der beschriebenen Synthese hergestellt werden. Dabei wird lediglich das molare Verhältnis von HAuCl_4 zu Citrat bei 1:10 gehalten.

4.1.10 Verdünnung von GNP-Lösungen mit Wasser und HAuCl_4 -Lösung

Für die Verdünnung der GNP-Lösungen (0.5 mM) mit Wasser beziehungsweise HAuCl_4 -Lösung (0.5 mM) wurden schrittweise geringe Mengen der entsprechenden Lösung zum Goldkolloid gegeben, welches sich in einer mit einem Mikromagnetrührstäbchen ausgestatteten Küvette befand. Die Mischung wurde unmittelbar nach jeder Zugabe UV-Vis-spektroskopisch vermessen.

4.1.11 Synthese größerer Citrat-stabilsierter Goldnanopartikel durch eine Keimwachstumsmethode

Die Herstellung größerer GNP_{cit} mittels einer Keimwachstumsmethode erfolgte nach der von POLTE *et al.* beschriebenen Synthese.¹⁴⁹ Hierfür werden 10 mL einer standardmäßigen GNP_{cit} -Lösung ($[\text{Au}(0)] = 0.25 \text{ mM}$) auf 65 °C erhitzt. Anschließend werden HAuCl_4 - (0.5 mM) und Natriumcitrat-Lösung (5 mM) in gleichen Volumina hinzugeben. Die Zugabemenge sollte bei den ersten Wachstumsschritten noch gering gehalten werden (je 1 oder 2 mL), kann aber im weiteren Verlauf gesteigert werden (je 5 mL). Zwischen den einzelnen Zugabephase muss stets gewartet werden, damit der Goldpräkursor vollständig umgesetzt werden kann (ca. 30–90 min). Durch die beschriebene Vorgehensweise wird die $\text{Au}(0)$ -Konzentration in der Reaktionslösung stets auf 0.25 mM konstant gehalten.

4.1.12 Funktionalisierung der Goldnanopartikel mit sterischen Stabilisatoren

Zur Funktionalisierung der GNP mit sterischen Stabilisatoren wurden Stammlösungen verschiedener Polyvinylpyrrolidon (PVP)-Spezies (Molekulargewicht 10, 40 und 58 kDa) sowie von Pluronic F-127 mit den Konzentrationen 50, 100 und 250 mg · L⁻¹ hergestellt. Die Zugabe zu den Kolloiden ([Au(0)] = 0.25 mM) erfolgt in gleichen Volumina, sodass sich die resultierenden Au(0)- und Polymerkonzentrationen halbieren. Als Referenzproben wurden die GNP-Lösungen in gleicher Weise mit Wasser versetzt.

4.1.13 Funktionalisierung der Goldnanopartikel mit Thiolen und Phasentransfer

Die Funktionalisierung mit MSA erfolgte durch schnelles Vermischen gleicher Volumina einer wässrigen MSA-Lösung (1 mM) mit einer Lösung frisch hergestellter GNP_{BH₄}. Die daraus resultierende Halbierung der Au(0)-Konzentration wurde in Abbildung 5.25 und Tabelle 5.6 durch Verdopplung der spektroskopischen Daten korrigiert.

Für den Phasentransfer der GNP von Wasser zu Toluol wurden gleiche Volumina einer GNP_{BH₄}-Lösung und einer Lösung von Dodecanthiol (DT) in Toluol (2.5 mM) zusammengegeben. Die Mischung wurde für 30 s vortexiert und über Nacht gelagert, um eine vollständige Phasentrennung zu gewährleisten.

4.1.14 Bestimmung von Messabweichung und Nachweisgrenze der Abs₄₀₀-Methode

Zur Bestimmung der Messabweichung und Nachweisgrenze der Extinktion bei einer Wellenlänge von 400 nm (Abs₄₀₀) wurde beispielhaft eine GNP_{cit}-Lösung (0.25 mM, Partikelradius 7.4 nm, Polydispersität 10 %) UV-Vis-spektroskopisch vermessen. Die Messabweichung wurde bestimmt durch 20-fache Wiederholung der UV-Vis-Messung in der selben Küvette mit den standardmäßig üblichen Messparametern. Zur Ermittlung der Nachweisgrenze der Methodik wurde die oben erwähnte GNP_{cit}-Lösung schrittweise bis auf sehr niedrige Konzentrationen mit Wasser verdünnt.

4.1.15 Synthese von Kupfernanopartikeln durch Reduktion mit NaBH₄

Vergleichbar mit einer GNP_{BH₄}-Synthese wurde für die Synthese von Kupfer-NP 5 mL einer Lösung von salpetersaurem Kupfer (1 mM) und 5 mL einer frisch hergestellten Natriumboratanat-Lösung in einem Glasgefäß schnell und unter starkem Rühren miteinander vermischt. Kupfer-NP-Synthesen mit veränderter Cu(0)-Konzentration wurden auf gleiche Weise durchgeführt, wobei das Cu²⁺:BH₄⁻-Verhältnis von 1:6 beibehalten wurde. Die Reaktionslösung wurde weiterhin gerührt und währenddessen wurden in kurzen Zeitabständen Aliquote für die UV-Vis-Messung entnommen. Die Lösung besitzt zunächst eine kräftig rotbraune Färbung, welche

aber nach wenigen Minuten zu einem Grauton umschlägt, welcher vermutlich durch die Bildung von Kupferoxyd oder Blaukupfer hervorgerufen wird.

4.1.16 Synthese von GNP_{cit} und deren zugehörige zeitaufgelöste UV-Vis-Messung

Entsprechend den bereits in der Literatur vorhandenen, zeitaufgelösten SAXS-Messungen an GNP_{cit} wurde diese Synthese bei 75 °C durchgeführt.^{38,150} Alle weiteren synthetischen Details entsprechen der Vorschrift im Abschnitt 4.1.9.

Für die zeitaufgelöste Messung der UV-Vis-Absorption wurden zu Beginn alle 30 s und später alle 60 s geringe Aliquotmengen entnommen und unmittelbar in einem Eisbad abgekühlt. Nach Erreichen der Raumtemperatur konnten die Proben spektroskopisch vermessen werden.

4.1.17 Chemische Destabilisierung der Nanopartikel durch Zugabe von H_2O_2

Zunächst wurden die Lösungen der MSA-stabilisierten Metall-NP (Au, Pd und AuPd25) auf eine Metallkonzentration von 5 mM eingestellt. Für die Gelierung wurde zunächst die stark aufkonzentrierte CdTe-NP-Lösung (80 mM) mit dem gleichen Volumen einer sehr verdünnten H_2O_2 -Lösung (0.0015 %, 0.5 mM) versetzt. Im unmittelbaren Anschluss daran wurde das MSA-stabilisierte Metallkolloid zugegeben. Die Lösungen wurden so kombiniert, dass das Gesamtvolumen der Mischung 1 mL betrug und Teilchenverhältnisse CdTe:Metall von 160:1, 80:1, 40:1 und 14:1 eingestellt wurden. Das Kolloidgemisch wurde für mehrere Stunden im Dunkeln kräftig gerührt bis eine klar erkennbare Agglomeratbildung einsetzt.

4.1.18 Lösungsmittelaustausch in Hydrogelen

Für den Austausch des Lösungsmittels Wasser gegen Aceton wurde zunächst ein Großteil des wässrigen Überstandes vorsichtig abpipettiert. Anschließend wurde das Gefäß wieder langsam mit Aceton aufgefüllt. Hierbei ist sehr behutsam vorzugehen, da Aceton und Wasser beim Vermischen starke Turbulenzen erzeugen, die den fragilen Gelkörper beschädigen können. Nach der Zugabe wurde etwa 30 min gewartet, um eine Verteilung des Acetons im gesamten Gel zu ermöglichen. Anschließend wurde der Überstand erneut entfernt und frisches Aceton zugegeben. Die gesamte Sequenz wurde 7- bis 8-mal wiederholt. Abschließend wurden die so behandelten Gele in einem Exsikkator für 2 Tage in Dunkelheit gelagert. Dies ermöglicht den Austausch von Wasser gegen Aceton auch in der Porenstruktur des Gelnetzwerkes, welcher prinzipiell sehr langsam erfolgt. Der Exsikkator wurde hierfür mit wasserfreiem CaCl_2 präpariert, welches mit ebenfalls wasserfreiem Aceton überschichtet wurde. Zudem wurde der Druck im Exsikkator soweit reduziert, dass das vorliegende Aceton gerade leicht anfängt zu siedeln.

4.2 Apparaturen

4.2.1 UV-Vis-Spektroskopie

Für UV-Vis-spektroskopische Messungen wurden die Spektrometer *Cary 50* (*Varian Inc.*) und *Evolution 220* (*Thermo Scientific*) verwendet. Als Messzellen kamen Quarzküvetten oder Küvetten aus Polymethylmethacrylat (PMMA) mit einer Schichtdicke von 10 mm zum Einsatz.

Die diffuse Absorption der Aerogele wurde mithilfe des Spektrometers *Cary 5000* (*Varian Inc.*) ausgestattet mit einer ULBRICHT-Kugel (*Labsphere Varian*) untersucht. Zur Probenpräparation wurden kleinere Aerogelstücke zwischen zwei Quarzglasplatten zerrieben und diese mit Klebeband fixiert. Die Proben wurden in mittlerer Position in die ULBRICHT-Kugel eingebracht. Als Referenz wurden zwei auf gleiche Weise fixierte Glasplatten ohne Aerogel verwendet.

4.2.2 Zeitaufgelöste UV-Vis-Spektroskopie während der GNP_{BH_4} -Synthese

Zeitaufgelöste UV-Vis-Messungen während der GNP_{BH_4} -Synthese wurden am Spektrometer *USB2000* (*Ocean Optics*), welches einen *ILX511B*-CCD-Detektor (*Sony*) verwendet, durchgeführt. Eine *DT-MINI-2-GS*-Deuterium-Wolfram-Lampe (*Ocean Optics*) diente als Lichtquelle. Als Durchflussküvette wurde das Modell *176.700-QS* (Schichtdicke 10 mm, Volumen 390 μL , *Hellma*) verwendet. Alle Elemente wurden mittels Glasfaserkabeln optisch miteinander verbunden.

Gleiche Flussraten der Lösungen von NaBH_4 (2 mM) und HAuCl_4 (0.5 mM) wurden mithilfe einer selbstgebauten Spritzenpumpe erreicht. Beide Flüssigkeitsströme wurden in einem Y-förmigen Mixer (Teflon) vereint und die homogene Reaktionslösung in die Durchflussküvette geleitet. Der Beginn der zeitaufgelösten UV-Vis-Messung erfolgte zeitgleich mit dem Stoppen des Flüssigkeitsstromes. Die Totzeit zwischen Mixer und Durchflussküvette betrug 280 ms.

4.2.3 Fluoreszenz-Spektroskopie

Fluoreszenzspektroskopische Aufnahmen erfolgten am Spektrofluorometer *FluoroMax-4* (*HORIBA Jobin Yvon Inc.*, Anregungswellenlänge 450 nm). Darüber hinaus wurde ein selbstentworfener Aufbau verwendet. Hierin enthalten waren die Strahlungsquelle *LS-LED* (*Ocean Optics*, Anregungswellenlänge 400 nm) und der Detektor *USB 2000* (*Ocean Optics*), welche mittels Lichtleitkabeln verbunden wurden. Als Probengefäße wurden wiederum Quarz- beziehungsweise PMMA-Küvetten verwendet.

Fluoreszenzspektren von Aerogelen wurden ebenfalls mit dem Spektrofluorometer *FluoroMax-4* (*HORIBA Jobin Yvon Inc.*, Anregungswellenlänge 450 nm) aufgenommen. Die Probenpräparation erfolgte dabei wie zuvor in Abschnitt 4.2.2 zur diffusen Absorptionsmessung von Aerogelen beschrieben. Die Platzierung der Probe erfolgte im 45° -Winkel zur Anregungslichtquelle und zum Detektor.

4.2.4 Zeitaufgelöste Fluoreszenz-Spektroskopie

Die zeitaufgelöste Aufnahme von Fluoreszenzspektren wurde am Spektrofluorometer *Fluorolog-3* (*HORIBA Jobin Yvon Inc.*) durchgeführt. Zur Anregung wurde eine gepulste Laserdiode verwendet (Pulsrate 200 ns, Anregungswellenlänge 470 nm). Die Detektion erfolgte für jede Probe jeweils am Emissionsmaximum des Fluoreszenzspektrums. Die Messung der CdTe-Kolloide und der Hydrogelsuspensionen wurde standardmäßig in Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm vollzogen. Für die Vermessung der Aerogele wurden die Proben, wie zuvor in Abschnitt 4.2.2 zur diffusen Absorptionsmessung von Aerogelen beschrieben, präpariert. Die Fluoreszenzabklingkurven der Aerogele wurden mithilfe eines SAVITZKY-GOLAY-Filters geglättet. Hierbei wurde ein Polynom zweiten Grades auf jeweils fünf Messpunkte angewendet.

4.2.5 ICP-OES

ICP-OES-Analysen wurden durch R. SCHULZE (TU Dresden) am Gerät *Optima 7000DV* (*PerkinElmer*) durchgeführt.

CdTe-NP-Lösungen wurden dazu zunächst mit 65 %iger HNO_3 versetzt, wodurch die NP vollständig zersetzt wurden. Für die vollständige Zersetzung der Gold-NP wurde Königswasser verwendet. Anschließend wurden die Lösungen mit destilliertem Wasser verdünnt.

4.2.6 Transmissionselektronenmikroskopie

TEM-Aufnahmen wurden an einem *EM 208* (*Philips*), einem *Tecnai T20* (*FEI*) unter Betreuung von Dr. V. LESNYAK (TU Dresden) und C. MICKEL (IFW Dresden), einem *LIBRA 120* (*Zeiss*) unter Betreuung von Dr. A.-K. HERRMANN (TU Dresden) und Dr. P. Formanek (IPF Dresden) und einem *LIBRA 200FE* (*Zeiss*) unter Betreuung von R. WENDT (HU Berlin) und Dr. M. WOLLGARTEN (Helmholtz-Zentrum Berlin) erstellt.

Als Probenträger wurden die Kupfernetzchen *CF200-Cu* (*Electron Microscopy Sciences, USA*) verwendet, welche entweder mit Formvar/Kohlenstoff oder nur mit Kohlenstoff beschichtet waren.

CdTe-NP wurden für TEM-Aufnahmen zunächst mit OVDAC funktionalisiert und in Toluol transferiert (vgl. Abschnitt 4.1.3). Anschließend wurde das organische Kolloid verdünnt, auf den Probenhalter aufgetropft und das Lösungsmittel konnte verdunsten.

Im Falle der Metall-NP wurden verdünnte wässrige Kolloidlösungen direkt auf die Kupfernetzchen getropft und die Probe eingetrocknet.

Die Herstellung der Hydro- und Aerogelproben erfolgt über einen zusätzlichen Präparationsschritt. Zunächst werden kleine Mengen der Hydrogelsuspension (etwa 10 μL) beziehungsweise ein kleines Stückchen des Aerogels in 1 mL Methanol gegeben. Diese Suspension wird für kurze Zeit (etwa 10 s) mit Ultraschall behandelt, um die Gelstücke ausreichend zu zerkleinern. Anschließend wird die Probe auf den Probenhalter aufgetropft.

Die numerische Auswertung zur Bestimmung der mittleren Größe der CdTe- und Metall-NP wurde für alle Partikelsorten einheitlich durchgeführt. Zudem wurden auch die Ergebnisse aus den AFM-Messungen auf diese Weise behandelt (vgl. Abschnitt 4.2.7). Zunächst erfolgt die Darstellung der ermittelten Partikeldurchmesser in einem Histogramm, dessen Daten mithilfe der Dichtefunktion der Log-Normalverteilung (vgl. Gleichung 4.3) gefittet werden können.

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma x} e^{-\frac{(\ln(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (4.3)$$

Das Histogramm dient allerdings nur der Anschaulichkeit und soll einen ersten Eindruck von Größenbereich und Verteilungsform geben. Für die tatsächliche Größenauswertung ist es nur bedingt geeignet, da das Ergebnis durch die relativ frei wählbaren Parameter Klassenanzahl, Klassenbreite und Klassenmittelpunkt beeinflussbar ist. Stattdessen wird hierfür die kumulative Auftragung verwendet. Dazu werden die Messwerte nach ihrer Größe geordnet, eine relative Häufigkeit zugeordnet und die so erhaltenen Daten mithilfe der Verteilungsfunktion der Log-Normalverteilung (vgl. Gleichung 4.4) gefittet. Aus den erhaltenen Fitparametern für Form μ und Skalierung σ lässt sich nun der Erwartungswert $E(x)$, welcher dem mittleren Partikeldurchmesser der Probe entspricht, gemäß Gleichung 4.5 berechnen.

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{\ln(x) - \mu}{\sqrt{2}\sigma} \right) \quad (4.4)$$

$$E(x) = e^{\mu + \frac{\sigma^2}{2}} \quad (4.5)$$

4.2.7 Rasterkraftmikroskopie

Die AFM-Aufnahmen wurden am Gerät *Mobile S (Nanosurf)* von B. MÄRKER (HU Berlin) im Rahmen seiner Diplomarbeit angefertigt. *POINTPROBE-PLUS Silizium-SPM-Sensoren (Nanosensors)* wurden als Sondenspitze verwendet. Für die Auswertung der AFM-Aufnahmen wurde die Software *Gwyddion* genutzt.¹⁵¹ Die Ermittlung der einzelnen Partikelgrößen erfolgte mittels der implementierten Maskierungs- und Höhenbestimmungsfunktion. Die genaue Höhe der Partikel wird aus der Differenz der mit der Höhenbestimmungsfunktion ermittelten Werte und der Höhe des Untergrunds errechnet.

Für AFM-Aufnahmen wurden die CdTe-NP ebenfalls zunächst mit OVDAC funktionalisiert und in Toluol transferiert (vgl. Abschnitt 4.1.3). Im Falle der Metall-NP wurden die frisch synthetisierten Kolloidlösungen verwendet. Die GNP- und Pd-NP-Lösungen wurden hierzu verdünnt. Kolloide bimetallischer NP wurden aufgrund ihrer geringen Konzentration unverändert verwendet. Die Kolloide wurden durch Rotationsbeschichtung (engl. *spin coating*) auf Glimmer-Trägerplättchen aufgebracht und konnten danach mittels AFM vermessen werden.

Die numerische Partikelgrößenauswertung erfolgte analog der im Abschnitt 4.2.6 aufgeführten Beschreibung.

4.2.8 Rastertransmissionselektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie

STEM-Aufnahmen wurden am Gerät *LIBRA 200FE* (*Zeiss*) unter Betreuung von R. WENDT (HU Berlin) und Dr. M. WOLLGARTEN (Helmholtz-Zentrum Berlin) erstellt. Zur Bildgebung wurde ein HAADF-Detektor verwendet, eine Detektortechnik, bei welcher das Dunkelfeld bei großen Winkeln ringförmig erfasst wird. Die Präparation der NP- und Aerogelproben erfolgte wie zuvor für die TEM-Analysen (vgl. Abschnitt 4.2.6) beschrieben. Als Probenhalter wurden die Siliciumnitrid-Netzchen *SN100-A 05Q33A* (*TEMWindows.com, USA*) verwendet.

Für die mit dem STEM gekoppelten EDX-Kartierungen und -Elementaranalysen wurde ein *Noran System Six Si(Li) EDX-Detektor* (*Thermo Fischer Scientific*) verwendet. Die Elementaranalysen wurden an folgenden Elementkanten durchgeführt: Cd-L, Te-L, S-K, Au-M und Pd-L.

4.2.9 Röntgenkleinwinkelstreuung

SAXS-Messungen wurden am Labor-SAXS-Gerät *SAXSess* (*Anton Paar GmbH*) von M. WUITHSCHICK (HU Berlin) durchgeführt. Den finalen GNP-Lösungen wurden kleine Mengen entnommen und in eine Durchflusskapillare injiziert. Durch Zugabe definierter Mengen von PVP-Lösung wurde eine Aggregation der NP verhindert.¹⁵²

Die Auswertung der Streukurven erfolgte unter Annahme kugelförmig vorliegender GNP, einer homogenen Elektronendichteverteilung in den GNP sowie einer SCHULZ-ZIMM-Größenverteilung. Detaillierte Beschreibungen zur Auswertung der SAXS-Streukurven finden sich in der Literatur.^{152, 153}

4.2.10 pH-Wert-Bestimmung

pH-Werte wurden mit dem pH-Messgerät *HI 2211* ausgestattet mit der Glaselektrode *HI 1131* (beides *Hanna Instruments*) ermittelt. Bei Vermessung metallpräkursorhaltiger Lösungen wurde die Messelektrode nur für kurze Zeit (ca. 10 s) eingetaucht und anschließend kurz mit verdünntem Königswasser gespült.

4.2.11 Photochemische Destabilisierung mittels Xenon-Gasentladungslampen

Der Aufbau der Versuchsanordnung zur Bestrahlung ist in Abbildung 4.3 gezeigt.¹⁵⁴ Für die photochemische Destabilisierung wurden Xenon-Gasentladungslampen (300 und 1000 W) eingesetzt. Zwischen diesen und der Probe wurde ein Wasserfilter platziert, welcher die Funktion besitzt, den Infrarotanteil des Lampenspektrums zu absorbieren und ein Aufheizen der bestrahlten Probe zu vermeiden. Dahinter kann zudem ein UV-Kantenfilter eingebaut werden, um auch den UV-Anteil des Lampenspektrums zu reduzieren. Versuche hierzu zeigten allerdings keine erfolgreiche Gelierung, sodass im Allgemeinen auf diese Art der Filterung verzichtet wurde.¹⁵⁴

Die Probe wurde in einem Gläschen an der Stelle des Strahlengangs der Lampe platziert, an welcher eine möglichst große Bündelung auftritt. Zudem wurde sie

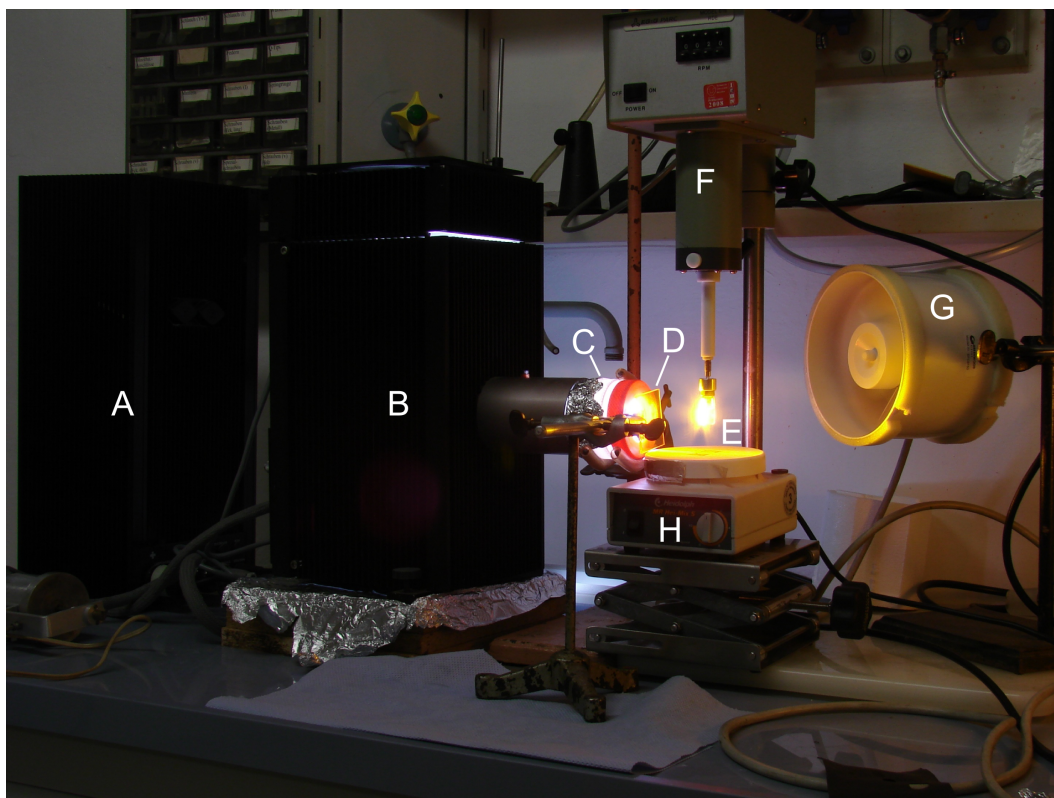


Abbildung 4.3: Experimenteller Aufbau zur photochemischen Destabilisierung: Stromversorgung (A), Xenon-Gasentladungslampe (B), Wasserfilter (C), optionaler Kantenfilter (D), Kolloidprobe (E), Rotiervorrichtung (F), Ventilator Kühlung (G) und Rührwerk (H).¹⁵⁴

gerührt, um eine homogene Bestrahlung des Kolloids zu erreichen. Um ein einseitiges Erhitzen des Gläschens und damit verbunden das Zersetzen adsorbierter Substanzen an der Glasinnenseite zu vermeiden, wurde die Probe außerdem im Strahlengang rotiert. Eine leistungsstarke Kühlung mithilfe eines Ventilators sorgte zusätzlich für die Verringerung der Proben temperatur während der Bestrahlung.

Die Gelierungsdauern der einzelnen Proben lagen zwischen 30 min und maximal 4 Stunden. Während der Bestrahlung wurden kleine Mengen Aliquote entnommen, um die Proben spektroskopisch zu dokumentieren. Diese Öffnung des Probengefäßes sorgte zudem dafür, dass neuer Sauerstoff hinzugeführt wurde, welcher für die Destabilisierung notwendig ist.

4.2.12 Überkritische Trocknung

Als Kritisch-Punkt-Trockner wurde der Autoklav *E3100* (*LOT QuantumDesign*) verwendet. Aufgrund der Mischbarkeit mit flüssigem CO_2 kam als Transferlösungsmittel Aceton zum Einsatz (vgl. Abschnitt 4.1.18). Mehrere Hydrogelproben konnten unter Aceton im Probenhalter platziert und darin in den Autoklaven eingebracht werden. Der Autoklav wurde mit flüssigem CO_2 gefüllt ($p \approx 50$ bar) und mehrfach damit gespült, um vorliegendes Aceton zu entfernen. Anschließend wurden die Proben über Nacht gelagert, um auch in den Poren der Gele den Austausch von Aceton

gegen CO₂ zu ermöglichen. Nach erneutem Spülen wurde über einen externen Thermostaten der Heizmantel auf 36 °C erwärmt. Dabei steigt der Druck im Autoklaven von 50 auf etwa 75 bar und das darin befindliche CO₂ geht in den überkritischen Zustand über. Nach wenigen Minuten wurde über das Ablassventil der Druck gemindert. Die Temperatur wurde dabei konstant bei 36 °C gehalten. Nach vollständigem Ablassen des CO₂ konnten die erhaltenen Aerogele entnommen werden.

4.2.13 Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie

REM-Aufnahmen sowie die daran angekoppelte EDX-Elementaranalyse wurden am Gerät *DSM 982 Gemini* (Zeiss) unter Betreuung von E. KERN (TU Dresden) durchgeführt. Für die Probenpräparation wurden kleine Stückchen der Aerogele auf einem adhesiven, kohlenstoffhaltigen Kunststofffilm aufgebracht. Der Messbereich der EDX-Analysen betrug dabei wenige Quadratmikrometer.

4.2.14 Porosimetrie mittels Stickstoffadsorption

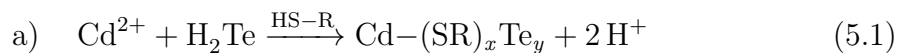
Die N₂-Adsorptionsmessung bei einer Temperatur von 77 K wurde am Gerät *Autosorb 1c* (Quantachrome) von L. BORCHARDT (TU Dresden) durchgeführt. Vor der eigentlichen Messung wurden die Proben im Vakuum für 24 h bei 423 K ausgegast. Die spezifische innere Oberfläche wurde unter Verwendung der Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Gleichung bei relativen Drücken (p/p_0) von 0.05–0.2 bestimmt. Die Ermittlung der Porengrößenverteilung erfolgte durch Anwendung der Barrett-Joyner-Halenda (BJH)-Gleichung auf die Desorptionskurve der Messung.

5 Ergebnisse und Diskussion

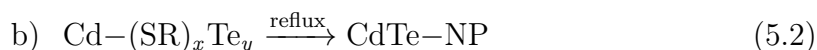
5.1 Herstellung und Charakterisierung von CdTe-Nanopartikeln

5.1.1 Synthese der CdTe-Nanopartikel

Die in dieser Arbeit verwendeten Thiol-stabilisierten CdTe-NP aus wässriger Synthese wurden nach der Vorschrift von GAPONIK *et al.* hergestellt.¹⁵⁵ In dieser Vorschrift wurde erstmals direkt eingeleitetes H₂Te-Gas als Tellurquelle beschrieben. In weiteren Arbeiten konnte die Synthese variiert und verbessert werden.^{140, 141} Der prinzipielle Ablauf blieb allerdings erhalten und gliedert sich in zwei Teilschritte (vgl. Abb. 5.1).¹⁴⁰ In Schritt a) erfolgt die Bildung molekularer NP-Präkursoren durch Einleiten von H₂Te-Gas in eine Cd-Salzlösung bei Raumtemperatur in Gegenwart wasserlöslicher Thiole. Das gesamte System wird dabei unter Luftabschluss gehalten. Die exakte Struktur dieser aus Cadmium, Tellur und dem Thiol-Stabilisator aufgebauten Präkursoren ist bislang noch nicht vollständig aufgeklärt. Schematisch ist dieser erste Reaktionsschritt in Gleichung 5.1 dargestellt:



Im Anschluss wird in Schritt b) die Reaktionslösung unter Atmosphärenbedingungen im Rückfluss gekocht, wobei die Präkursoren zu Thiol-stabilisierten CdTe-NP wachsen (vgl. Gleichung 5.2).



Im Rahmen dieser Arbeit kamen CdTe-NP zum Einsatz, welche mit den Thiolen Thioglykolsäure (TGA) und 5-Mercaptomethyltetrazol (TzSH) stabilisiert wurden. TzSH ist nicht kommerziell erhältlich und wurde hergestellt (vgl. Abschnitt 4.1.1). Eine detaillierte Beschreibung der Synthese und Aufarbeitung der NP findet sich in Abschnitt 4.1.2. Die verwendeten NP zeichnen sich durch eine intensive Fluoreszenz aus, welche sich anhand der variablen Partikelgröße über nahezu den gesamten Bereich des sichtbaren Lichtes einstellen lässt. Abbildung 5.2 zeigt exemplarisch Aufnahmen von TGA-stabilisierten CdTe-NP unter Tageslicht und unter UV-Lichtanregung, welche aus einer Partikelsynthese zu verschiedenen Zeitpunkten entnommen und aufgereinigt wurden.

Darüber hinaus besitzen sie eine hohe Quantenausbeute kombiniert mit vergleichsweise schmalen Emissionsbanden.^{140, 155} Die Fluoreszenzquantenausbeute der Partikel wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt, liegt aber für TGA-stabilisierte CdTe-NP bei 70–80 %.^{156, 157}

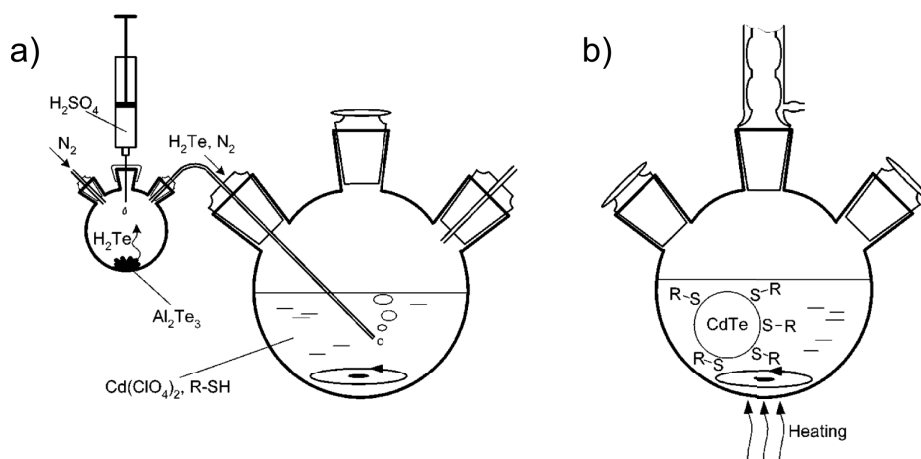


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Synthese von Thiol-stabilisierten CdTe-NP. Nach der Bildung von molekularen Präkursoren (a) wachsen diese durch längeres Refluxieren zu CdTe-NP (b).¹⁴⁰

Weiterhin sind die so hergestellten CdTe-NP wasserlöslich und zeigen eine hohe kolloidale Stabilität auch in Gegenwart von Luftsauerstoff. Von Vorteil ist ebenfalls, dass sich die Kolloidsynthese flexibel dimensionieren lässt, ohne dass sich die Partikeleigenschaften entscheidend ändern.^{155, 158, 159}

Für weitere Experimente wie beispielsweise der strukturellen Untersuchung mithilfe von Röntgenstrahlung^{160, 161} oder der kontrollierten Herstellung von Hydro- und Aerogelen (vgl. Abschnitt 5.4) wurden die CdTe-NP zunächst bis zur Koagulation eingengt, anschließend vollständig mit 2-Propanol gefällt und letztlich mit geringen Mengen entionisiertem Wasser redispersiert. Infolge dieser etwa 50fachen Aufkonzentration konnten Kolloide mit möglichst hoher Partikelkonzentration erhalten werden.

5.1.2 Optische Eigenschaften

UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektroskopie ist eine der Standardmethoden zur quantitativen und qualitativen Charakterisierung von CdTe-NP. Für diese Arbeit wurden daher alle verwendeten CdTe-Kolloide UV-Vis-spektroskopisch untersucht. Abbildung 5.3 soll hierbei als Beispiel dienen. Dargestellt sind die UV-Vis-Spektren der bereits in Abbildung 5.2 beschriebenen Kolloide. Sie zeigen ein deutliches Maximum zwischen 500 und 650 nm, welches der energetischen Anregung des 1s-1s-Übergangs im NP entspricht. Mit steigender Größe der Partikel wird das Maximum rotverschoben. Die Verbreiterung des Absorptionsmaximums ist ein Maß für die Größenverteilung der Partikelprobe. Da die dargestellten Spektren klar definierte Absorptionsmaxima besitzen und zudem im langwelligen Bereich (> 650 nm) keine Absorption zeigen, kann man auf Partikelproben mit enger Größenverteilung und ohne Agglomerate schließen. Dieses Qualitätsmerkmal lässt sich für alle in dieser Arbeit verwendeten CdTe-NP feststellen.

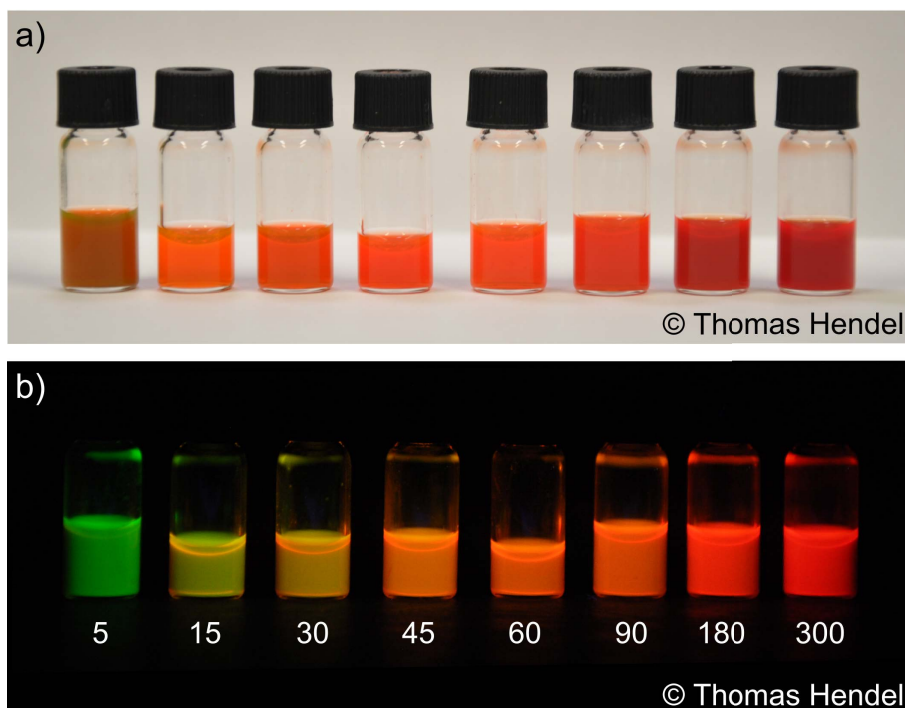


Abbildung 5.2: Photographische Aufnahmen der CdTe-NP unter a) Tageslicht und b) UV-Lichtanregung (365 nm). Die Zahlen entsprechen der Synthesedauer bei der Probennahme in Minuten.

Fluoreszenzspektroskopie

Die intensive Fluoreszenz von CdTe-NP ist eine auffällige und auch attraktive Eigenschaft dieser Halbleiter-Nanomaterialien. Mithilfe der Fluoreszenzspektroskopie lässt sich diese Eigenschaft quantitativ und qualitativ untersuchen. Beispielhaft sind in Abbildung 5.4 die Fluoreszenzspektren der Kolloide aus Abbildung 5.2 aufgeführt.

Anhand der Spektren wird deutlich, dass aus einer einzelnen kolloidalen Synthese verschiedene CdTe-NP-Lösungen gewonnen werden können, deren Emissionsmaxima über einen großen spektralen Bereich variieren. So befindet sich das Emissionsmaximum der kleinsten Partikel (5 min) bei ca. 550 nm (grün), während die größeren Partikel (300 min) in diesem Fall bei ca. 630 nm emittieren.

Das Emissionsmaximum ließe sich noch weiter zu höheren Wellenlängen verschieben, allerdings ist dies mit dem Aufwand deutlich längerer Kochzeiten während der Synthese verbunden. Alternativ kann durch nachträgliche Präkursorenzugabe oder die Verwendung anderer Thiol-Stabilisatoren (z.B. 3-Mercaptopropionsäure) die Größe der NP und daraus resultierend die spektrale Lage des Fluoreszenzmaximums eingestellt werden.¹⁵⁵

Deutlich erkennbar sind die schmalen Emissionsbanden der Spektren. Die Halbwertsbreite der Emissionssignale beträgt in der Regel zwischen 35 und 55 nm. Dabei fällt auf, dass die Breite der Bande mit steigender Partikelgröße wächst. Das notwendige längere Refluxieren zur Herstellung größerer NP wirkt sich also negativ auf die Partikeleigenschaften aus, da es die Größenverteilung der Partikel verbreitert.

Bezieht man die Daten aus den zugehörigen UV-Vis-Spektren mit ein, lassen

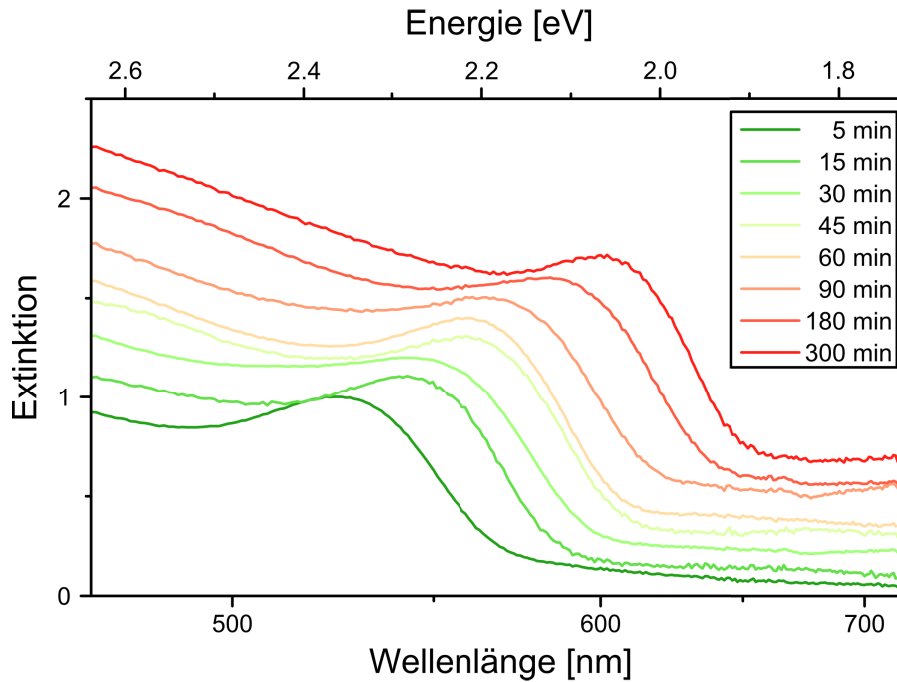


Abbildung 5.3: UV-Vis-Spektren von CdTe-Kolloiden, welche zu verschiedenen Zeitpunkten der Synthese entnommen wurden (vgl. Abb. 5.2). Die Spektren wurden zur besseren Übersicht gestapelt dargestellt.

sich die STOKES-Verschiebungen bestimmen. Diese betragen für alle verwendeten Partikelprouben zwischen 25 und 40 nm, woraus eine Energiedifferenz zwischen 80 und 140 meV resultiert. Bei derartig geringen STOKES-Verschiebungen kann von einer Bandkanten-Photolumineszenz gesprochen werden.¹⁴⁰

Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie

Das zeitliche Verhalten des Fluoreszenzsignals wird mittels der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Aus ihr lassen sich Rückschlüsse auf die Art der angeregten Zustände, die Zahl der Relaxationsprozesse und die Lebensdauern der angeregten Zustände in Halbleiter-NP ziehen.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgten die Messungen mithilfe der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (engl. *time-correlated single photon counting*, TCSPC). Die mit dieser Methode erhaltenen Messdaten lassen sich in Histogrammen darstellen, welche die zeitbezogene Häufigkeit des Auftretens eines Fluoreszenzsignals zeigen. Zur Bestimmung der Zahl der angeregten Zustände und deren Lebensdauer wird für die Daten mittels Regression ein mathematisches Modell angepasst (Fit).

In Veröffentlichungen zu II-VI-Halbleiter-NP wird häufig von multiexponentiellem Abfallen der Fluoreszenzhäufigkeit berichtet.^{140,162} Im Gegensatz dazu finden sich auch Veröffentlichungen, in denen sich die Daten nicht mittels Exponentialfunktionen adäquat fitten lassen. So wird diskutiert, ob nicht-exponentielle Fits die Daten besser repräsentieren, vor allem wenn die Fluoreszenz stark durch Fehlstellen (engl. *trap states*) beeinflusst wird.¹⁶³ Ebenso wurden gestreckt-exponentielle Fits verwendet für CdTe/CdS-Kern-Schale-Strukturen.¹⁶⁴ Aus der Vielzahl der Arbei-

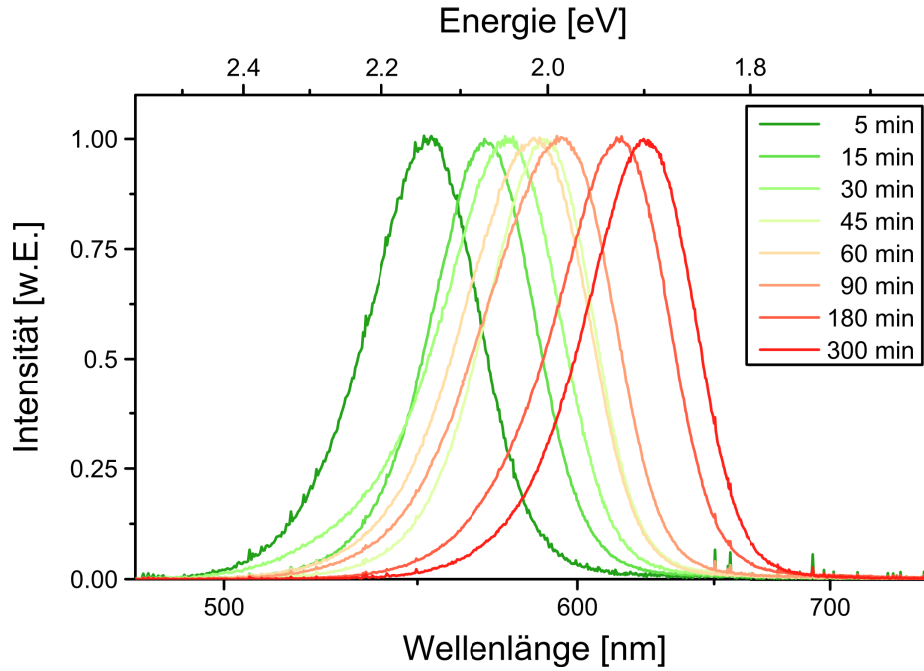


Abbildung 5.4: Fluoreszenzspektren von CdTe-Kolloiden, welche zu verschiedenen Zeitpunkten der Synthese entnommen wurden (vgl. Abb. 5.2). Die Spektren wurden zur besseren Übersicht am Emissionsmaximum auf den Wert 1 normiert.

ten und den darausfolgenden mathematischen Modellen wird bereits deutlich, dass die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie an Halbleiter-NP keine allgemeingültige Lösung bereithält. Vielmehr werden die Ergebnisse von einer Vielzahl von Parametern wie beispielsweise der Oberflächenstabilisierung, der Größe, Polydispersität und Kristallinität der Partikel, der Anregungswellenlänge und auch der Temperatur während der Messung beeinflusst und sind entsprechend separat zu bewerten.

Abbildung 5.5a zeigt den zeitlichen Intensitätsverlauf der Photonen-zählung für eine Lösung von TGA-stabilisierten CdTe-NP. Die logarithmische Auftragung der Intensität verdeutlicht, dass es sich nicht um einen monoexponentiellen Abfall handelt. Es muss also aus mehreren angeregten Zuständen über strahlende Prozesse eine Relaxation erfolgen. Die Daten lassen sich erfolgreich mithilfe einer biexponentiellen Funktion fitten (vgl. Gleichung 5.3):

$$I(t) = A_1 \cdot e^{\frac{-t}{\tau_1}} + A_2 \cdot e^{\frac{-t}{\tau_2}} = 854 \cdot e^{\frac{-t}{15.8\text{ns}}} + 198 \cdot e^{\frac{-t}{37.1\text{ns}}} \quad (5.3)$$

Die Fitfunktion repräsentiert sichtbar die gemessenen Daten. Die Auftragung der berechneten Residuen streut symmetrisch um den Nullwert und zeigt kein sichtbares Muster. Der Wert für das reduzierte χ^2 als Maß für die Güte des Fits liegt mit 1.18 in einem akzeptablen Bereich (vgl. Abb. 5.5b). Während ein monoexponentielles Fitten zu deutlich sichtbaren Abweichungen von den gemessenen Werten geführt hat, konnten mit Exponentialfunktionen dritten oder höheren Grades keine Verbesserung des reduzierten χ^2 -Wertes erzielt werden. In entsprechender Fachliteratur wird in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, dass schon kleinere systematische Fehler den Eindruck erwecken können, dass ein komplexeres Fit-Modell notwendig wäre und

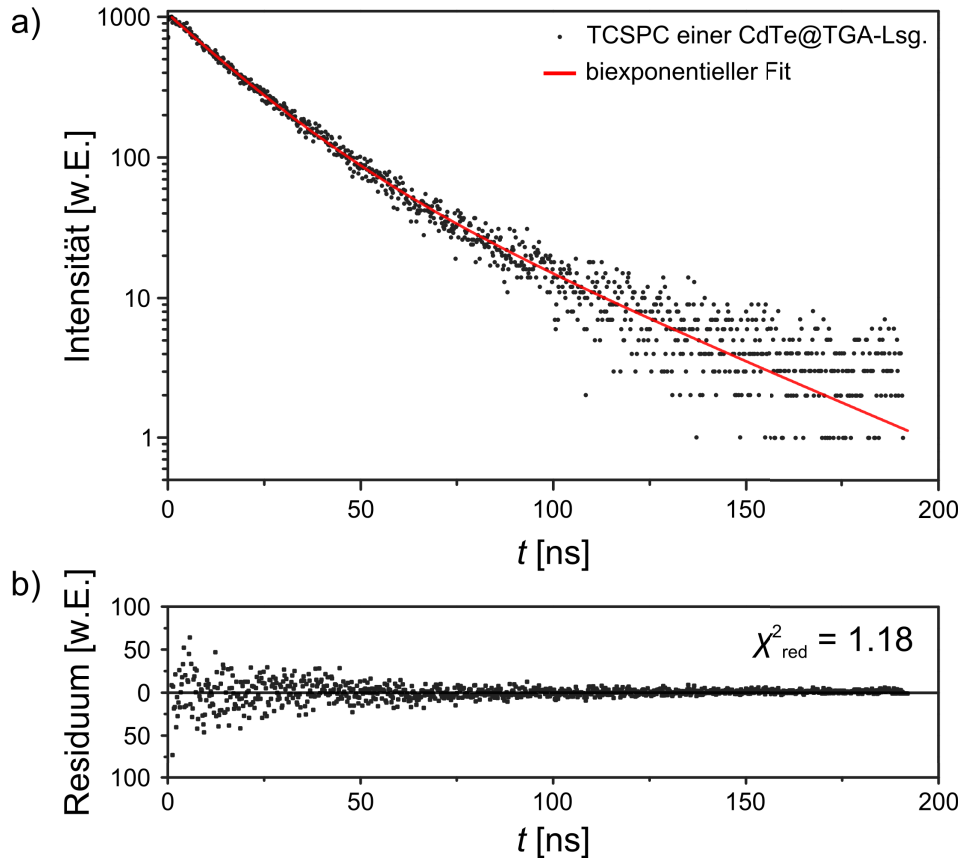


Abbildung 5.5: a) Histogramm einer zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung einer Lösung von TGA-stabilisierten CdTe-NP. Die gemessenen Daten wurden mit einer biexponentiellen Funktion gefittet. b) Darstellung der resultierenden Residuen des Fits sowie dessen reduzierter χ^2 -Wert.

man sich daher im Zweifelsfall auf einen visuellen Vergleich berufen sollte.¹⁶⁵

Aus dem biexponentiellen Fit erhält man zwei Fluoreszenzlebensdauern ($\tau^1 = 15.8$ ns und $\tau^2 = 37.1$ ns). Die kürzere Fluoreszenzlebensdauer τ^1 steht dabei für die Relaxation des angeregten Zustandes im Inneren des Partikels und entspricht den in der Literatur beschriebenen Werten.¹⁴⁰ Bezüglich der längeren Fluoreszenzlebensdauer τ^2 berichteten WANG *et al.*, dass es sich hierbei um eine oberflächenbezogene Emission handelt, bei der das Elektron zunächst an die Partikeloberfläche gelangt und dann mit entsprechender zeitlicher Verzögerung resonant relaxiert.¹⁶²

5.1.3 Konzentrations- und Größenbestimmung aus spektroskopischen Daten

Um die Anwendung und Prozessierbarkeit von CdTe-Kolloiden zu ermöglichen, ist die Kenntnis der mittleren Größe der NP und der CdTe-Konzentration zwingend notwendig. Für die Bestimmung der Partikelgröße eignen sich Analysetechniken wie TEM, SAXS oder Pulver-Röntgendiffraktometrie (P-XRD). Allerdings sind beide mit erheblichem zeitlichen und apparativen Aufwand verbunden und daher nur bedingt für die schnelle Untersuchung größerer Probenmengen geeignet.

5.1 Herstellung und Charakterisierung von CdTe-Nanopartikeln

Ein Ansatz zur Lösung dieses Problems ist das Erstellen einer Größenbestimmungskurve (engl. *sizing curve*), bei der die zuvor bestimmte mittlere Partikelgröße mit der Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums im UV-Vis-Spektrum (dem 1s-1s-Übergang) des Kolloids in Relation gesetzt wird. Dies gelang erstmalig für mittels Heißinjektionssynthese (engl. *hot injection*) in organischen Lösungsmitteln hergestellte CdTe-NP.¹⁶⁶ Die Größe der Partikel wurde hierbei mittels TEM bestimmt. Für CdTe-NP aus wässriger Synthese erfolgte die Erarbeitung einer solchen „sizing curve“ wenig später (vgl. Abb. 5.6a).¹⁴⁰ Auch hier wurde die Größe der Partikel zumeist mittels TEM bestimmt. Allerdings erfolgte für die kleinsten Partikel (< 2 nm), bei denen sich TEM-Aufnahmen schwierig gestalten, die Partikelgrößenbestimmung aus Pulverdiffraktogrammen mithilfe der SCHERRER-Gleichung.¹⁶⁷

Zwischen der Größe der NP d in nm und deren Energiebetrag der Bandlücke ΔE in eV wurde ein funktioneller Zusammenhang anhand einer exponentiellen Fitfunktion gefunden (vgl. Gleichung 5.4):

$$d = A \cdot e^{\frac{-\Delta E}{b}} + y_0 = 190.58 \cdot e^{\frac{-\Delta E}{0.46 \text{ eV}}} + 1.21 \text{ nm} \quad (5.4)$$

Dabei sind A , b und y_0 die Fitparameter, welche hier gerundet angegeben sind. Die aus UV-Vis-Spektren üblicherweise erhaltene Wellenlänge am Absorptionsmaximum λ_{max} steht mit dem Energiebetrag der Bandlücke ΔE in eV in einfachem Zusammenhang (vgl. Gleichung 5.5):

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{1240 \text{ nm} \cdot \text{eV}}{\Delta E} \quad (5.5)$$

Die Fitfunktion bildete in dieser Arbeit die rechnerische Grundlage zur Bestimmung der Partikelgrößen aus den UV-Vis-Spektren der CdTe-Kolloide. Es ist zu beachten, dass sich das energetisch erste Absorptionssignal (engl. *absorption onset*) nicht zur Bestimmung der mittleren Partikelgröße eignet. Aufgrund der Größenverteilung der Partikel resultiert die mittlere Partikelgröße maßgeblich aus der größten Population, welche dem Absorptionsmaximum zugeordnet wird. Ebenfalls nicht geeignet zur Bestimmung der Partikelgröße ist die Verwendung der Wellenlänge des Fluoreszenzmaximums, da diese keinen robusten Wert darstellt, sondern leicht durch Oberflächen- und Lösungsmittelleffekte beeinflusst und somit verschoben werden kann.¹⁶⁸

Neben der Größe lässt sich aus den spektroskopischen Daten weiterhin die Konzentration an CdTe in der Lösung bestimmen. Grundlage hierfür ist die experimentelle Bestimmung des Extinktionskoeffizienten von CdTe in CdTe-NP. Nach dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz (vgl. Gleichung 5.6) lässt sich der wellenlängenabhängige, molare Extinktionskoeffizient ϵ_λ bei bekannter Konzentration c und Schichtdicke d der Küvette aus der Extinktion bei dieser Wellenlänge A_λ bestimmen:

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad \text{bzw.} \quad \epsilon_\lambda = \frac{A_\lambda}{c \cdot d} \quad (5.6)$$

YU *et al.* haben hierfür zunächst die Konzentration von CdTe-Kolloiden mittels AAS bestimmt.¹⁶⁶ Aus der gemessenen Extinktion am ersten Maximum war es nun möglich, für verschiedene CdTe-Kolloide den Extinktionskoeffizienten zu bestimmen. Dabei wurde gezeigt, dass dieser nicht von der Partikelgröße unabhängig ist, sondern mit dieser in folgendem empirischen Zusammenhang steht (vgl. Gleichung 5.7):

$$\epsilon_\lambda = 10043 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot (\text{mol NP})^{-1} \cdot d^{2.12} \quad (5.7)$$

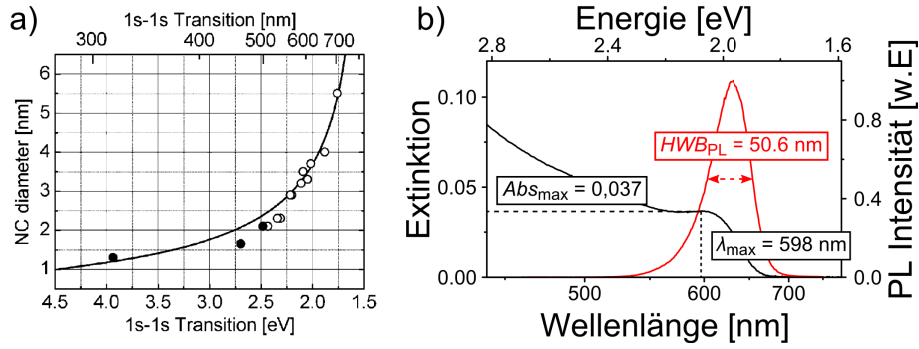


Abbildung 5.6: a) „Sizing curve“ für CdTe-NP aus wässriger Synthese.¹⁴⁰ Die Partikeldurchmesser wurden via TEM (offene Kreise) oder P-XRD (volle Kreise) bestimmt und exponentiell gefittet (schwarze Linie). b) Beispielhafte Darstellung der notwendigen Daten aus UV-Vis- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot) eines CdTe-Kolloids zur Bestimmung von mittlerer Partikelgröße und molarer CdTe-Konzentration.

Anhand der zuvor bestimmten mittleren Partikelgröße d kann aus dieser Fitfunktion der Extinktionskoeffizient bestimmt werden. Es ist zu beachten, dass es sich in Kombination mit diesen Fitwerten um den Extinktionskoeffizient pro Mol NP handelt. Allerdings lässt sich dieser unter der geometrischen Annahme eines Kugelmodells für die Partikel und der makroskopischen Dichte von CdTe in den molaren Extinktionskoeffizienten von CdTe umwandeln.

Eine weitere Einschränkung erfolgte, da verschiedene CdTe-Kolloide unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen besitzen können. Die Größenverteilung wurde hierbei durch die Halbwertsbreite des Emissionssignals (HWB_{PL}) quantifiziert. Die spektroskopisch bestimmte Extinktion am Maximum Abs_{\max} muss also noch normiert werden, indem HWB_{PL} mit der Halbwertsbreite der von YU *et al.* verwendeten CdTe-NP-Standardlösung $HWB_{PL}^{\text{Std.}} = 29 \text{ nm}$ ¹⁶⁶ ins Verhältnis gesetzt wird (vgl. Gleichung 5.8).

$$Abs_{\max}^{\text{norm.}} = Abs_{\max} \cdot \frac{HWB_{PL}}{29 \text{ nm}} \quad (5.8)$$

Aus normierter Extinktion und dem wie beschrieben bestimmten Extinktionskoeffizienten lässt sich nun die CdTe-Konzentration in der CdTe-NP-Lösung bestimmen.

Abbildung 5.6b fasst beispielhaft das Vorgehen zur Konzentrationsbestimmung zusammen. Aus dem UV-Vis- und dem Fluoreszenzspektrum des Kolloids lassen sich die Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums λ_{\max} , die Extinktion bei dieser Wellenlänge Abs_{\max} sowie die Halbwertsbreite des Emissionssignals HWB_{PL} ermitteln. Die genaue Bestimmung der Lage des ersten Absorptionsmaximums kann sich als schwierig erweisen, wenn dieses aufgrund breiter Größenverteilung oder geringer Kristallinität der NP weniger deutlich erkennbar ist. Hieraus können Fehler sowohl für die Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers als auch der CdTe-Konzentration resultieren. Die CdTe-NP-Lösung in Abbildung 5.6 besitzt einen mittleren Partikeldurchmesser von 3.3 nm. Bei einer üblichen Verdünnung von 10 μL Ausgangskolloid in 3 mL H_2O in der Küvette beträgt die molare CdTe-Konzentration des Ausgangskolloids demnach 42.3 mM.

Konzentrationsbestimmung mittels ICP-OES

Die CdTe-Konzentration in CdTe-NP-Lösungen wurde ebenfalls mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, ICP-OES) bestimmt. Diese etablierte quantitative Analyseverfahren ermöglicht die Gegenüberstellung und Validierung der zuvor beschriebenen Konzentrationsbestimmung aus spektroskopischen Daten.¹⁴⁰ In Tabelle 5.1 werden die Ergebnisse der Konzentrationsbestimmung mittels ICP-OES aufgeführt und mit denen der spektroskopischen Methode verglichen.

Bei Probe 1 handelt es sich um die gleiche Probe wie in Abbildung 5.6b beschrieben. Nach der Kolloidsynthese wurde diese Probe einmal durch Fällung mit 2-Propanol und Redispergieren in destilliertem Wasser aufgereinigt. Probe 2 wurde einem zusätzlichen Reinigungsschritt unterzogen und etwas höher konzentriert. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung beider Analysemethoden (Abweichungen <10 %). Dieser Vergleich mit der etablierten ICP-OES-Technik verdeutlicht, dass die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene spektroskopische Methode ebenfalls sehr gut zur Konzentrationsbestimmung geeignet ist.

Es fällt auf, dass die Werte der spektroskopischen Methode stets höher sind als die der ICP-OES. Dies ist bei Probe 1 stärker der Fall als bei Probe 2. Eine Erklärung hierfür kann der zeitliche Abstand zwischen Aufnahme der spektroskopischen Daten und ICP-OES-Analyse geben. Während die Spektren von Probe 1 unmittelbar nach der ersten Aufreinigung aufgenommen wurden, erfolgte die Probenpräparation für die ICP-OES-Analyse etwa einen Monat später. Es ist eine bekannte Beobachtung, dass sich bei der längeren Lagerung von CdTe-NP-Lösungen ein weißer Niederschlag bildet, welcher auf unlösliche Cd-Thiolkomplexe zurückzuführen ist.^{141,169} Die Cadmiumionen stammen vermutlich von der Partikeloberfläche, werden aber durch das langsame Einstellen der Löslichkeits- und Komplexgleichgewichte nach dem Redispergieren der Kolloide langsam abgelöst. Bei der Entnahme der CdTe-NP für die ICP-OES-Probenpräparation könnten diese unlöslichen Bestandteile nicht mit aufgenommen worden sein.

Im Gegensatz dazu wurden bei Probe 2 die Aufreinigung, die spektroskopischen Untersuchungen und die ICP-OES-Probenahme zeitlich unmittelbar aufeinanderfolgend durchgeführt, sodass das Ausbilden eines unlöslichen Niederschlags nicht erfolgen konnte. Die Abweichung der beiden Messwerte ist hier deutlich geringer und kann als statistische Streuung betrachtet werden.

	Probe 1 (1x gefällt)	Probe 2 (2x gefällt)
$c_n(\text{CdTe})$ aus Spektroskopie	42.3 mM	204.9 mM
$c_n(\text{CdTe})$ aus ICP-OES	39.5 mM	202.3 mM
rel. Abweichung	7.3 %	1.3 %

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Konzentrationsbestimmung mittels spektroskopischer Methode und ICP-OES für zwei CdTe-NP-Lösungen mit unterschiedlicher Anzahl der Reinigungsschritte sowie die Angabe der relativen Abweichung zueinander.

5.1.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie ist eine unerlässliche bildgebende Analysemethode in der Nanowissenschaft, welche es ermöglicht, Aussagen zur Größe, Form, Oberflächenbeschaffenheit und Kristallinität der Kolloide zu treffen. Im Falle von CdTe-NP können die Aufnahmen dabei deutliche Qualitätsunterschiede aufweisen abhängig von der Syntheseroute der Partikel sowie der jeweiligen TEM-Probenpräparation. Während CdTe-NP, welche über die Heißinjektionssynthese hergestellt wurden, meist eine einfache Probenpräparation sowie kontrastreiche Aufnahmen mit gut separierten NP ermöglichen,^{170,171} ist dies für CdTe-NP aus wässriger Synthese auf einfachem Wege nicht der Fall.^{155,172} Ein Grund dafür kann die geringere Größe der NP sein, welche durch die Stabilisierung mit TGA beziehungsweise TzSH erreicht wird. Weiterhin weisen CdTe-NP aus wässriger Synthese eine geringere Kristallinität auf, was TEM-Aufnahmen zusätzlich erschwert. Ein Hauptproblem ist allerdings, dass die direkte Probenpräparation aus wässriger Phase aufgrund des nur langsamen Verflüchtigens des Wassers die Agglomeration der Partikel begünstigt.

Aus diesem Grund wurde an den Partikeln zunächst ein Ligandenaustausch durchgeführt, um sie in unpolaren, leichtflüchtigen Lösungsmitteln zu dispergieren. Hierzu wurde das quartäre Ammoniumsalz OVDAC verwendet, welches nicht kommerziell erhältlich ist, sondern synthetisiert wurde (vgl. Abschnitt 4.1.3).¹⁷³ Mittels OVDAC ließen sich die TGA- beziehungsweise TzSH-stabilisierten CdTe-NP aus der wässrigen Phase in eine Toluolphase transferieren.^{174,175}

TEM-Aufnahmen für OVDAC-stabilisierte CdTe-NP sind entsprechend in Abbildung 5.7a (ursprünglich TGA) und c (ursprünglich TzSH) zu sehen. Details zu Apparaturen und Probenpräparationen finden sich im Abschnitt 4.2.6. Es sind deutlich einzelne Partikel erkennbar. Zudem wird die gute Kristallinität der Partikel durch die erkennbaren Gitterebenen belegt. Allerdings sind die Aufnahmen relativ kontrastschwach. Dies liegt in erster Linie an der vergleichsweise geringen Größe der CdTe-NP. Zusätzlich besitzen die Elemente Cadmium und Tellur zwar eine ausreichend hohe Ordnungszahl um mittels TEM im Nanometermaßstab adäquat untersucht werden zu können, allerdings können schwerere Elemente wie zum Beispiel Gold eine stärkere Streuung der Elektronen und demzufolge einen deutlich höheren Kontrast zeigen. Es ist zudem nicht auszuschließen, dass die CdTe-NP noch von einer dicken organischen Hülle (beispielsweise aus OVDAC oder mitgeführten Thiolen) umgeben sind, was sowohl Kontrast als auch Ortsauflösung in den TEM-Aufnahmen verschlechtert.^{160,161}

Entsprechend kompliziert und somit auch fehlerbehaftet ist die Partikelgrößenbewertung. In Abbildung 5.7b und d sind die Ergebnisse der numerischen Größenauswertung mittels Histogrammen dargestellt. Die Daten lassen sich gut mit der Dichtefunktion der Log-Normalverteilung fitten. Diese Histogrammdarstellung dient allerdings zunächst nur dazu, einen ersten Eindruck zur Größenverteilung zu geben. Die tatsächliche Bestimmung der mittleren Partikelgröße (d_{TEM}) erfolgt über die kumulativen Auftragungen der Messwerte mithilfe der Verteilungsfunktion der Log-Normalverteilung (vgl. Einfügungen in Abb. 5.7b und d). Eine detaillierte Beschreibung der numerischen Bestimmung der Partikelgröße ist in Abschnitt 4.2.6 zu finden. Aus den Verteilungsfunktionen sind jeweils der Formparameter μ und der Skalierungsparameter σ angegeben. Hieraus folgt als Erwartungswert die mittlere

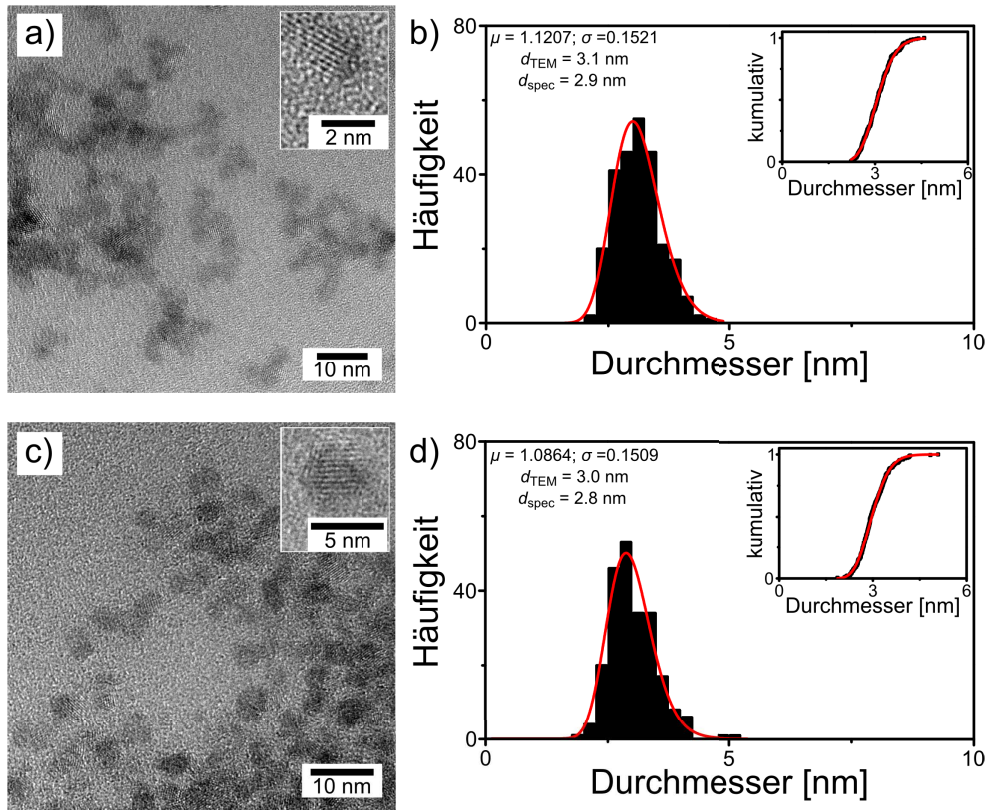


Abbildung 5.7: TEM-Aufnahmen von mit OVDAC transferierten, a) TGA- und c) TzSH-stabilisierten CdTe-NP. Die Einfügungen zeigen vergrößerte Aufnahmen einzelner Partikel, wodurch die Gitterebenen deutlich sichtbar werden. b) und d) zeigen die Ergebnisse der numerischen Größenauswertung der NP. Die Histogramme lassen sich mithilfe der Log-Normalverteilung erfolgreich fitten. Die kumulativen Auftragungen (Einfügungen) liefern die beiden Fitparameter μ und σ sowie die mittlere Partikelgrößen (d_{TEM}), welche mit den Durchmessern aus spektroskopischen Daten (d_{spec}) verglichen werden.

Partikelgröße d_{TEM} , welche ebenfalls im Diagramm angegeben und den entsprechenden Partikelgrößen aus spektroskopischen Daten (d_{spec}) gegenübergestellt ist. Es lässt sich zwischen beiden Werten eine gute Übereinstimmung feststellen. Die Werte für d_{TEM} fallen lediglich etwas höher aus. Dies lässt sich erklären, da sich die Größen der untersuchten CdTe-NP sehr nah an der Auflösungsgrenze des verwendeten Elektronenmikroskops befinden, sodass die kleinsten NP der Probe mitunter kaum mehr deutlich sichtbar sind und daher nicht mit in die numerische Größenauswertung einbezogen werden.

5.1.5 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) stellt eine weitere bildgebende Methode im Bereich der Nanowissenschaften dar, mit welcher sich Aussagen zur Größe und Größenverteilung der NP und unter Umständen auch zu

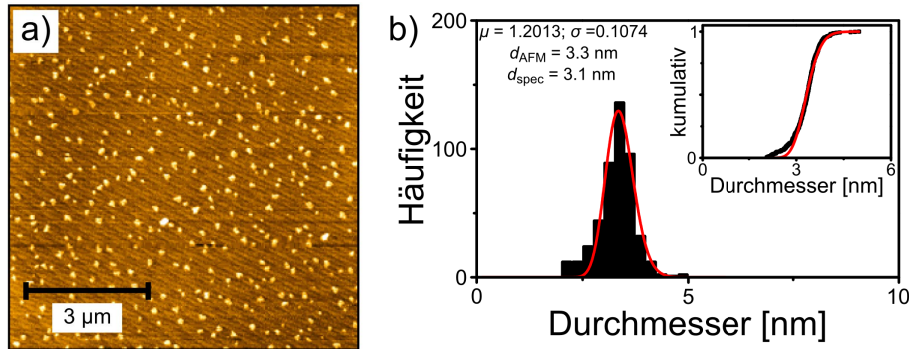


Abbildung 5.8: a) AFM-Aufnahme von mit OVDAC transferierten, TGA-stabilisierten CdTe-NP. b) Histogramm der numerischen Größenauswertung der CdTe-NP mit dazugehörigem Log-Normal-Fit. Die kumulative Auftragung (Einfügung) liefert die beiden Fitparameter μ und σ sowie die mittlere Partikelgröße (d_{AFM}), welche mit dem Durchmesser aus spektroskopischen Daten (d_{spec}) verglichen wird.

deren Morphologie treffen lassen.

Auch hier führte die direkte Probenpräparation der CdTe-NP aus wässriger Phase aufgrund der Ausbildung von Partikelagglomeraten nur zu unbefriedigenden Ergebnissen. Das Problem konnte durch Verwendung der in Abschnitt 4.1.3 beschrieben OVDAC-stabilisierten CdTe-NP entsprechend gelöst werden. Details zu Apparaturen und Probenpräparationen finden sich im Abschnitt 4.2.7.

Abbildung 5.8a zeigt eine AFM-Aufnahme von TGA-stabilisierten CdTe-NP sowie die dazugehörige numerische Größenauswertung (Abbildung 5.8b). Es ist erkennbar, dass man durch Verwendung von OVDAC-Proben deutlich separierte NP erhält, was die Voraussetzung für eine korrekte Größenauswertung darstellt.

Für die Bestimmung der mittleren Partikelgröße aus AFM-Aufnahmen ist die jeweilige detektierte Höhe entscheidend, welche mit einer Farbkontrastskala korreliert. Eine Bestimmung der Partikeldurchmesser aus der Breite der Partikel (vergleichbar mit dem Vorgehen in der Elektronenmikroskopie) ist fehlerbehaftet, da die Spitze des verwendeten Cantilevers größer dimensioniert ist als die abzubildenden NP und es daher zu einer verbreiterten Darstellung dieser kommt.

Abbildung 5.8b zeigt das Histogramm der mittels AFM vermessenen CdTe-NP. Erneut lassen sich die Daten gut mit einer Log-Normalfunktion fitten. Aus der kumulativen Auftragung (Abbildung 5.8 Einfügung) wurden die Fitparameter μ und σ ermittelt und daraus folgend der mittlere Durchmesser d_{AFM} berechnet. Zudem ist der Vergleichswert aus spektroskopischen Daten d_{spec} aufgeführt. Die beiden Werte zeigen eine gute Übereinstimmung im Rahmen der messtechnischen Abweichung. Die leicht erhöhten Werte für d_{AFM} können damit erklärt werden, dass sich auf den NP noch eine Stabilisatorschicht befinden kann, welche durch das AFM ebenfalls detektiert wird und daher größere Partikel dargestellt werden.

Die Ergebnisse der AFM-Messung zeigen, dass sich diese Technik ebenfalls zur adäquaten Größenbestimmung von CdTe-NP eignet. Zudem wird die vielfältige Verwendungsmöglichkeit und Notwendigkeit des Stabilisators OVDAC deutlich.

5.2 Herstellung und Charakterisierung metallischer Nanopartikel als Bausteine für nanopartikuläre Netzwerke

5.2.1 Synthese und Charakterisierung von Gold-Nanopartikeln

Reduktion mit NaBH_4 in Gegenwart von Citrat

Neben den zuvor beschriebenen Halbleiter-NP sollten zudem Metall-NP synthetisiert werden, um diese später als Bausteine für Gelnetzwerke zu verwenden. GNP stellen dabei die meistsynthetisierten und -untersuchten Vertreter dar.^{176,177} Sie zeichnen sich durch eine hohe kolloidale Stabilität sowie einfache und reproduzierbare Synthesewege aus, wodurch GNP variabler Größe und Form in verschiedenen Lösungsmitteln erhalten werden können.¹⁷⁸ Zudem besitzen GNP einzigartige optoelektronische Eigenschaften, deren Untersuchung mittels UV-Vis-Spektroskopie Rückschlüsse auf Größe, Form und Oberflächenfunktionalität ermöglicht.

Für den Einbau in gelartige Netzwerkstrukturen wurden im Rahmen dieser Arbeit GNP benötigt, welche folgende Kriterien erfüllen sollten. Die GNP sollten aus wässriger Synthese hergestellt werden beziehungsweise in Wasser dispergierbar sein, eine sphärische Form besitzen, im Größenbereich weniger Nanometer liegen sowie eine enge Größenverteilung und hohe kolloidale Stabilität aufweisen.

Die GNP-Synthese nach BROWN *et al.* erwies sich dabei als eine geeignete Methode.¹⁴³ Hierbei wird der Gold-Präkursor HAuCl_4 bei Raumtemperatur in wässriger Lösung und Gegenwart von Natriumcitrat mit NaBH_4 reduziert. Details zur Synthese finden sich in Abschnitt 4.1.4. Die hohe Reaktivität des NaBH_4 führt dabei zu einer sehr schnellen Umsetzung des Gold-Präkursors innerhalb von Sekundenbruchteilen, während das ebenfalls in Lösung befindliche Citrat für die anschließende Stabilisierung der GNP sorgt.

Die Synthese zeichnet sich durch einen geringen apparativen Aufwand sowie der vergleichsweise niedrigen Toxizität der Reagenzien aus. Man erhält eine tiefrot gefärbte Kolloidlösung, welche bei lichtgeschützter und gekühlter Lagerung etwa 2 bis 3 Monate stabil ist. Die Goldkonzentration liegt in der Regel bei etwa 0.25 mM. Bei längerer Lagerung können sich durch den Eintrag von Sporen über die Luft, Pilzgeflechte in der GNP-Lösung bilden,¹⁷⁹ welche sich vermutlich vom enthaltenen Citrat ernähren und das Kolloid dabei unbrauchbar machen.

Umfunktionalisierung der GNP mit Mercaptobernsteinsäure und Aufkonzentration des Kolloids

Aus der zuvor beschriebenen Kolloidsynthese werden GNP mit Durchmessern im Bereich weniger Nanometer erhalten. Aufgrund ihrer geringen Größe weisen solche NP weniger Oberflächenladungen auf und können somit leichter aggregieren. Kleinere GNP besitzen folglich eine geringere kolloidale Stabilität als größere.¹⁸⁰ Dementsprechend kann das so hergestellte Kolloid durch äußere Einflüsse wie der Veränderung der Ionenstärke, des pH-Wertes, der Partikelkonzentration sowie der Erhöhung der

Temperatur sehr leicht durch Aggregation zerstört werden.

Im Rahmen des Projektes, GNP- und CdTe-NP-Lösungen zu vereinigen, um daraus gemischte Netzwerke aufzubauen, sind die GNP deutlich veränderten Einflüssen ausgesetzt. Frühere Versuche haben gezeigt, dass die Aufkonzentration und Vermischung des Goldkolloids mit CdTe-NP-Lösungen aufgrund von erhöhtem pH-Wert und erhöhter Partikelkonzentration bei den GNP zur Aggregation geführt haben.¹⁵⁴ In dieser Arbeit wurde daher eine Oberflächenfunktionalisierung der GNP mit MSA durchgeführt (vgl. Abb. 5.9a), um diese ausreichend gegen die harschen Bedingungen bei den Gelierungsversuchen zu stabilisieren.¹⁴⁴

Die Verwendung von MSA ist hinsichtlich vieler Gesichtspunkte günstig. Goldoberflächen besitzen eine hohe Affinität zu Schwefelverbindungen. Diese Verbindungen können sich auf der Goldoberfläche sehr dicht anordnen und dabei für eine erhöhte Stabilisierung der NP sorgen. Eine solche Anordnung wird als selbstorganisierende Monoschicht (engl. *self-assembled monolayers*, SAM) bezeichnet.^{181,182} Die Bindungsenergie zwischen dem Thiolat-Schwefel und der Goldoberfläche ist dabei relativ hoch (ca. $140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).¹⁸³ Da diese Bindung zudem einen kovalenten Charakter besitzt, spricht man von Chemisorption. Die frisch hergestellten GNP werden hingegen durch Citratmoleküle stabilisiert. Diese vornehmlich elektrostatische Wechselwirkung ist relativ schwach (Physisorption) und Citrat kann daher effektiv auf der Goldoberfläche gegen MSA ausgetauscht werden.^{144,184} Weiterhin sorgen die beiden Carboxylgruppen von MSA durch Deprotonierung bei erhöhten pH-Werten für eine hohe negative Oberflächenladung. Durch Funktionalisierung der GNP mit MSA wird also eine effektive elektrostatische Stabilisierung hervorgerufen, wobei geringfügige Anteile sterischer Stabilisierung nicht ausgeschlossen werden sollten. In diesem Zusammenhang stellt die Erhöhung des pH-Wertes durch Zugabe der CdTe-NP-Lösung zum Thiol-funktionalisierten Goldkolloid für die GNP kein Problem mehr dar. Ein weiterer Grund für die Verwendung von MSA zur Stabilisierung der GNP ist die chemische Ähnlichkeit zu TGA, welches zur Stabilisierung der CdTe-NP genutzt wurde. Diese Ähnlichkeit sollte sich günstig für eine gleichzeitige Gelierung beider Nanopartikeltypen auswirken.

Um eine vollständige Bedeckung der GNP-Oberflächen mit MSA zu gewährleisten, muss ein hoher Überschuss an Stabilisator verwendet werden. Gleichzeitig stellt bereits die Zugabe von Stabilisatorlösung zu den Citrat-stabilisierten GNP ein erhebliches Risiko der Aggregation dar. Insofern musste diese Umfunktionalisierungen sehr behutsam und in stark verdünnten Lösungen durchgeführt werden. Eine exakte Beschreibung der Funktionalisierung mit MSA findet sich in Abschnitt 4.1.5.

Die Lösung MSA-stabilisierter GNP konnte anschließend aufkonzentriert werden, da für die geplante Gelierung konzentrierte NP-Lösungen nötig waren. Hierfür wurden Zentrifugenfilter verwendet (vgl. Abb. 5.9b),¹⁸⁵ welche nach dem Prinzip einer beschleunigten Dialyse funktionieren. Zudem wird durch diese Technik die Lösung von überschüssigem Stabilisator und Salzen gereinigt. Eine exakte Beschreibung des Reinigungs- und Konzentrationsprozesses findet sich ebenfalls in Abschnitt 4.1.5.

Nach Abschluss der Aufreinigung erhält man eine Lösung MSA-stabilsierter GNP mit einer Goldkonzentration von 5 mM, was einer etwa 20fachen Aufkonzentration im Vergleich zu den Citrat-stabilisierten GNP zuvor entspricht (vgl. Abb. 5.9c). Die Bestimmung der Konzentration erfolgte mittels ICP-OES. Experimentelle Details

5.2 Herstellung und Charakterisierung metallischer Nanopartikel als Bausteine für nanopartikuläre Netzwerke



Abbildung 5.9: a) Mercaptobernsteinsäure (MSA). b) Zentrifugenfilter *Vivaspin 20* zum Aufkonzentrieren und Reinigen von Goldkolloiden.¹⁸⁵ c) GNP-Lösungen nach der Kolloidsynthese (links) und nach Ligandenaustausch sowie der Aufkonzentration (rechts)

hierzu finden sich in Abschnitt 4.2.5.

Durch Kenntnis der Goldkonzentration sollte ein Abgleich mit der Zusammensetzung der hergestellten Gele ermöglicht und dadurch Rückschlüsse auf den Gelbildungsprozess gezogen werden können. Hierbei ist allerdings zu erwähnen, dass die exakte Konzentrationsbestimmung zu diesem Zeitpunkt der Arbeit eine echte Herausforderung darstellte. ICP-OES war hierfür keine geeignete Alternative, da Probenpräparation sowie der zeitliche und Messaufwand zu umfangreich sind, um als eine alltägliche Laborroutine genutzt werden zu können. Zwar waren zu diesem Zeitpunkt bereits Kenntnisse zum groben Abschätzen der Goldkonzentration anhand UV-Vis-spektroskopischer Daten vorhanden, allerdings lag hierfür keine entsprechende Validierung vor. Dieses Problem konnte zu einem späteren Zeitpunkt der Arbeit gelöst werden. In Abschnitt 5.3 wird diese Fragestellung umfangreich beantwortet und entsprechende Lösungsansätze aufgezeigt. Mit den in diesem Abschnitt folgenden Charakterisierungsmethoden sollen sowohl die Eigenschaften der GNP beschrieben als auch der Umfunktionalisierungsschritt überwacht werden.

UV-Vis-Spektroskopie

Die größenabhängigen optischen Eigenschaften kolloidaler GNP sind einzigartig und von enormem Forschungsinteresse. In der Literatur finden sich hierzu in großem Umfang sowohl theoretische als auch praktische Untersuchungen.^{37,186,187}

Ausschlaggebend für die charakteristischen optischen Eigenschaften der GNP ist die lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (engl. *localized surface plasmon resonance*, LSPR). Diese kollektive Schwingung der Leitungselektronen im GNP kann durch elektromagnetische Wellen angeregt werden. Das eingestrahlte Licht wird dabei infolge von Absorption und Streuung abgeschwächt. Die spektrale Lage dieser LSPR im UV-Vis-Spektrum liegt für sphärische GNP im Bereich des sichtbaren Lichts bei ca. 520 nm.¹⁸⁸ Folglich zeigen die in dieser Arbeit verwendeten Kolloidlösungen eine charakteristische tiefrotbraune Farbe (vgl. Abb. 5.9c) und lassen sich durch UV-Vis-Spektroskopie untersuchen.

In Abbildung 5.10a sind die Extinktionsspektren dreier GNP-Lösungen abgebildet, welche nach der zuvor beschriebenen Synthese nach BROWN *et al.* erhalten wurden. Apparative Details zur UV-Vis-Spektroskopie finden sich in Abschnitt 4.2.1. Die drei Synthesen unterscheiden sich untereinander lediglich durch abweichende Reak-

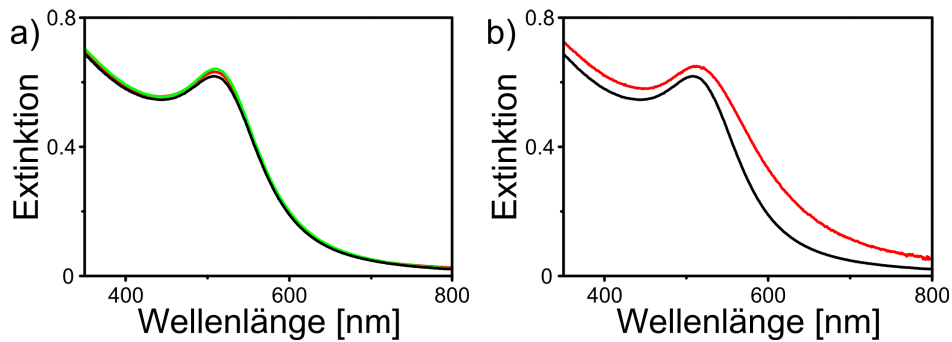


Abbildung 5.10: a) UV-Vis-Spektren dreier GNP-Lösungen, welche durch Reduktion mit NaBH_4 in Gegenwart von Citrat hergestellt wurden. b) Das UV-Vis-Spektrum der Citrat-stabilisierten GNP (schwarze Linie) im Vergleich zum Spektrum des MSA-stabilisierten Kolloids (rote Linie)

tionsvolumina, besitzen aber gleiche Stoffmengenverhältnisse. Es ist erkennbar, dass die drei resultierenden Spektren nahezu identisch sind, was auf eine gute Robustheit und Reproduzierbarkeit der Synthese schließen lässt.

Ein solches UV-Vis-Spektrum beinhaltet zwei Anteile, welche sich überlagern. Die d-Band-Absorption der GNP äußert sich in einem kontinuierlich abfallenden Extinktionssignal von niedriger zu hoher Wellenlänge, während die LSPR in einem deutlich erkennbaren Peak in der Form einer gedämpften LORENTZ-Linie sichtbar wird.³⁷ Dieser Peak befindet sich bei ca. 508 nm und fällt verhältnismäßig breit und wenig ausgeprägt aus. Dies ist typisch für GNP im Größenbereich von 2–4 nm.²³ Zudem repräsentiert der Peak die dipolare LSPR, da höhere Moden erst bei GNP größer 100 nm beobachtet werden können.¹⁸⁹ Darüber hinaus lässt sich festhalten, dass das UV-Vis-Spektrum keine Streuanteile enthält, da diese ebenfalls erst bei größeren GNP (ab ca. 40 nm) eine Rolle spielen.⁴⁴

In Abbildung 5.10b ist die Veränderung im UV-Vis-Spektrum aufgrund der Umfunktionalisierung der GNP mit MSA dargestellt. Sowohl qualitativ als auch quantitativ kann dieser Vergleich geführt werden, da beide Spektren auf die gleiche Goldkonzentration normiert wurden. Für die Citrat-stabilisierten Partikel ist das anhand der Einwaage und der Annahme eines 100 %igen Umsatzes des Goldpräkursors möglich. Für die MSA-stabilisierten GNP wurden die Ergebnisse der ICP-OES-Analyse zugrundegelegt.

Die beiden Spektren unterscheiden sich deutlich. Infolge der MSA-Funktionalisierung kommt es zu einer leichten bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums um 4 nm ($\lambda_{\text{max}} = 512$ nm). Zudem verändert sich die Form des Peaks. Er wird stärker gedämpft, das heißt ist weniger deutlich ausgeprägt und verbreitert sich merklich. Wie zuvor diskutiert, wird MSA durch Chemisorption auf der GNP-Oberfläche gebunden. Dabei kommt es zur Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen der Thiolgruppe des MSA und den Goldatomen auf der NP-Oberfläche. Dieser Effekt wird als Entmetallisierung (engl. *demetalization*) bezeichnet. Durch diesen genau genommen oxidativen Prozess wird die Elektronendichte im GNP und damit die Eigenfrequenz seines Plasmons ω_p verändert (vgl. Gleichung 3.4), wodurch auch das UV-Vis-Spektrum beeinflusst wird. Die beobachteten Veränderungen im

UV-Vis-Spektrum stimmen mit den Beobachtungen in der Literatur überein.¹⁹⁰ Es ist anzumerken, dass an dieser Stelle auf das Verhalten der Extinktion bei 400 nm und dessen mögliche Verwendung zur Goldkonzentrationsbestimmung noch nicht eingegangen werden soll. Hierzu findet sich in Abschnitt 5.3 eine umfangreiche und detaillierte Betrachtung.

Abschließend ist der Aspekt möglicher Aggregation bei der Umfunktionalisierung mit MSA sowie das kontinuierliche Weiterwachsen der GNP zu diskutieren. Bezüglich des anhaltenden Wachstums haben POLTE *et al.* gezeigt, dass dies für GNP, welche lediglich mit NaBH_4 reduziert wurden, auftritt.²³ Ob auch die hier verwendeten GNP, bei welchen zusätzlich Citrat in der Synthese verwendet wurde, weiterwachsen, kann zumindest nicht vollständig ausgeschlossen werden. Der zeitliche Abstand zwischen den beiden UV-Vis-Messungen in Abbildung 5.10b, welcher durch die Präparationsschritte zustande kam, könnte also auch dazu geführt haben, dass GNP unterschiedlicher Größe vermessen wurden. Dadurch würde zwar die leichte Verschiebung des Absorptionsmaximums erklärt werden können, nicht aber die zusätzlich beobachtete Dämpfung und Verbreiterung des Peaks.

Zuvor wurde bereits erwähnt (vgl. 5.2.1), dass GNP dieser geringen Größe eine niedrige kolloidale Stabilität besitzen. Es wäre also durchaus möglich, dass es beim Prozess der Umfunktionalisierung und Aufreinigung vereinzelt zur Aggregation kommt. Die Konsequenz im UV-Vis-Spektrum wäre eine Verschiebung des Absorptionsmaximums, eine Dämpfung des Plasmonpeaks sowie eine erhöhte Extinktion im langwelligen Bereich.¹⁹¹ Eben diese beschriebenen Effekte lassen sich in Abbildung 5.10b durchaus beobachten. Eine Aggregation könnte also ebenso für die spektroskopischen Veränderungen verantwortlich sein. Eine sichere Aussage lässt sich mit der UV-Vis-Spektroskopie allerdings nicht treffen, hierzu mussten mikroskopische Analysen durchgeführt werden.

Transmissionselektronen- und Rasterkraftmikroskopie

In diesem Abschnitt werden Morphologie, mittlere Größe sowie die dazugehörige Größenverteilung der hergestellten GNP mithilfe mikroskopischer Methoden beschrieben. Dabei wird auch betrachtet, ob die GNP während der Synthese oder den darauffolgenden Schritten aggregieren. Zudem wird der Prozess der MSA-Funktionalisierung überwacht.

Für die Probenpräparation wurde die frisch hergestellte GNP-Lösung oder die Lösung MSA-funktionalisierter GNP direkt auf die Träger aufgebracht. Details zu Probenpräparationen und verwendeten Apparaturen finden sich für TEM und AFM in Abschnitt 4.2.6 beziehungsweise Abschnitt 4.2.7.

TEM- und AFM-Aufnahmen sowie die dazugehörigen statistischen Auswertungen sind in Abbildung 5.11 zu sehen. Eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise bei der statistischen Größenauswertung findet sich in Abschnitt 4.2.6. Abbildung 5.11a zeigt eine TEM-Aufnahme der frisch hergestellten GNP. Die NP liegen separiert vor und besitzen eine sphärische Form. Ebenso wird deutlich, dass sie eine relativ breite Größenverteilung aufweisen.

Abbildung 5.11b zeigt das Histogramm sowie die kumulative Auftragung (Einfügung) der Partikeldurchmesser der mittels TEM vermessenen GNP. In beiden Fällen konnten die Daten adäquat mit einer Log-Normalverteilung gefittet werden. Die bei-

den Fitparameter für Form μ und Skalierung σ sowie die daraus ermittelte mittlere Größe sind angegeben.

Abbildung 5.11c zeigt eine AFM-Aufnahme der frisch hergestellten GNP. Die Vorgehensweise der Ermittlung der Partikeldurchmesser aus den AFM-Aufnahmen ist in Abschnitt 4.2.7 beschrieben. Es ist erkennbar, dass sich viele GNP auf dem Träger befinden und diese separiert vorliegen. Über die Form der Partikel lässt sich keine Aussage treffen, da im Größenbereich weniger Nanometer sphärische Partikel nicht von senkrecht stehenden Stäbchen, Plättchen oder gar Würfeln sicher unterschieden werden können. Daher dienen diese Aufnahmen lediglich der Größenauswertung, welche über die Partikelhöhe korrelierend mit einer graduellen Farbskala zugänglich ist.

Die dazugehörige numerische Größenauswertung findet sich in Abbildung 5.11d. Im Histogramm wird deutlich, dass sich die Verteilung nicht adäquat fitten lässt. Daher wurde auch auf die Darstellung einer kumulativen Auftragung verzichtet. Der verwendete Log-Normal-Fit liefert einen deutlich zu hohen mittleren Partikeldurchmesser. Dieses Ergebnis ist allerdings nicht repräsentativ sondern eher auf Fehler bei der Probenpräparation zurückzuführen. Vermutlich besaß die verwendete GNP-Lösung eine zu hohe Kolloidkonzentration, infolge derer es zur Bildung von Aggregaten auf dem Probenträger kommen konnte. Die größere Höhe solcher Aggregate führt zur fälschlicherweise erhöhten Häufigkeit von Objekten größer 4 nm. Diese Ergebnisse sollen die Anfälligkeit der Methode aufzeigen, welche aus einer AFM-Aufnahme zunächst nicht ersichtlich wird. Die weiteren AFM-Aufnahmen in dieser Arbeit zeigen aber auch, dass die Präparationsmethode prinzipiell anwendbar ist.

Abbildung 5.11e und f zeigen eine TEM-Aufnahme von MSA-stabilisierten GNP sowie die dazugehörige Größenauswertung. Es konnten erneut sphärische und separiert vorliegende GNP gefunden werden. Die Umfunktionalisierung mit MSA führt also nicht zum Aggregieren der Partikel. Aus der Größenauswertung geht zudem hervor, dass sich die Verteilung erneut gut mit einer Log-Normalfunktion fitten lässt. Die aus dem Fitparameter μ und σ bestimmte mittlere Partikelgröße liegt allerdings signifikant über der der frisch hergestellten GNP. Die Umfunktionalisierung mit MSA kann also das von POLTE *et al.* beschriebene kontinuierliche Weiterwachsen der GNP nicht komplett aufhalten.²³ Bezüglich der Diskussion des veränderten UV-Vis-Spektrums infolge der MSA-Funktionalisierung (vgl. Abschnitt 5.2.1) zeigt diese Untersuchung, dass auch die veränderte Partikelgröße eine Rolle spielen kann.

Eine Gegenüberstellung der mithilfe von TEM und AFM bestimmten mittleren Partikelgrößen aller Metall-NP findet sich in Tabelle 5.2 im Abschnitt 5.2.3.

5.2.2 Synthese und Charakterisierung von Palladium-Nanopartikeln

Im Abschnitt zuvor wurde die Synthese und Umfunktionalisierung von GNP mit MSA beschrieben. Diese Partikel konnten im Folgenden zusammen mit CdTe-NP erfolgreich in 3-dimensionale Netzwerkstrukturen eingebaut werden. Die Ergebnisse dieses Projekts wurden publiziert und sind in den Kapiteln 5.4 und 5.5 detailliert beschrieben.¹²⁷

Das angestrebte Anwendungsgebiet solcher hybriden Strukturen liegt in der hete-

5.2 Herstellung und Charakterisierung metallischer Nanopartikel als Bausteine für nanopartikuläre Netzwerke

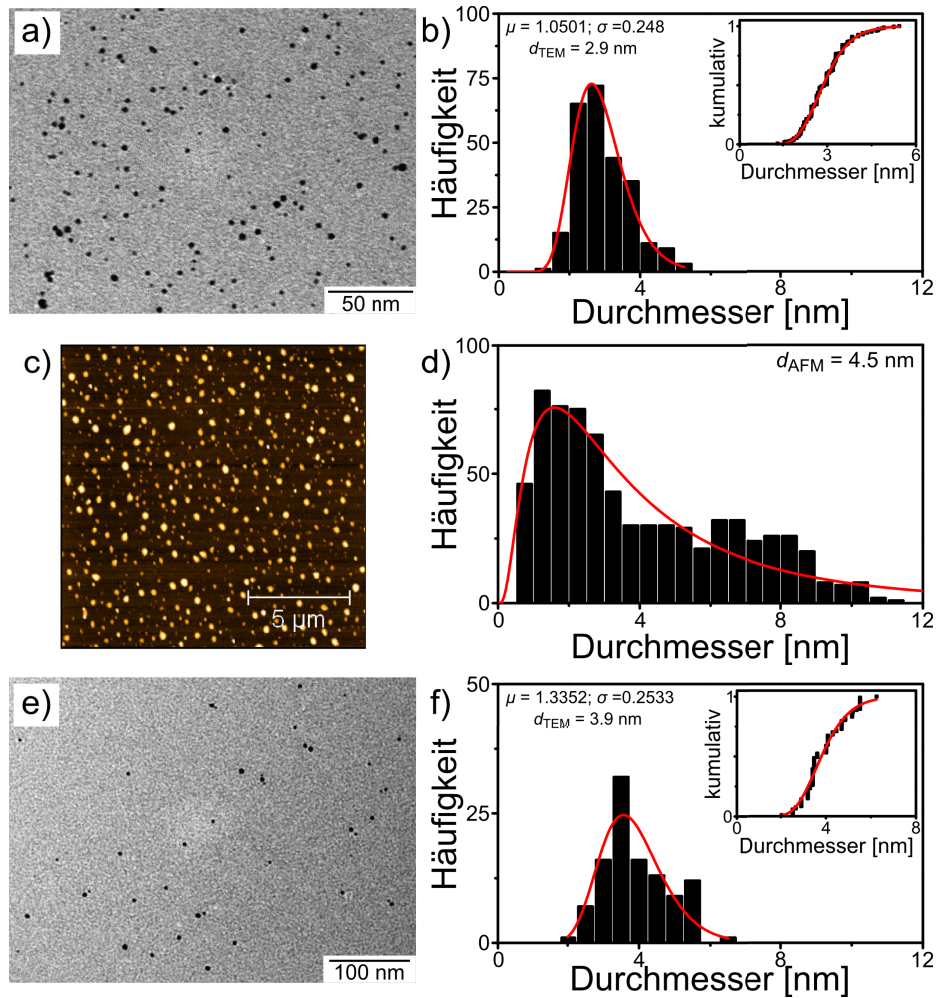


Abbildung 5.11: a) TEM-Aufnahme frisch hergestellter, Citrat-stabilsierter GNP. b) Das dazugehörige Histogramm, die kumulative Auftragung (Einfügung), die Fitparameter μ und σ sowie der mittlere Partikeldurchmesser. c) AFM-Aufnahme frisch hergestellter, Citrat-stabilsierter GNP. d) Das dazugehörige Histogramm sowie der mittlere Partikeldurchmesser. e) TEM-Aufnahme MSA-stabilsierter GNP. f) Das dazugehörige Histogramm, die kumulative Auftragung (Einfügung), die Fitparameter μ und σ sowie der mittlere Partikeldurchmesser.

rogenen Katalyse. So sind GNP zwar aufgrund ihrer einfachen Handhabung, Kontrolle und kolloidalen Stabilität von Vorteil, aber bezüglich der katalytischen Aktivität könnten andere Materialien von höherem Interesse sein.^{116, 192–197}

In einem weiteren Projekt wurde aus diesem Grund die Palette der Metall-NP, welche in hybride Netzwerkstrukturen eingebaut werden sollen, erweitert. Die Ergebnisse dieses Projekts wurden im Rahmen der Diplomarbeit von B. MÄRKER erarbeitet und publiziert.^{128, 198} In diesem Abschnitt wird dabei auf die Präparation von Pd-NP eingegangen, in Abschnitt 5.2.3 werden bimetallische Au/Pd-NP betrachtet. Zwei Grundideen sollten dabei verfolgt werden. Zum einen wird durch den Einbau anderer metallischer Nanopartikel das FERMI-Niveau der Metallspezies verändert. Dadurch kann der Elektronenübertrag zwischen Halbleiter- und Metallsystem verbessert und damit die photokatalytische Aktivität erhöht werden.¹⁹³ Zum anderen sollte gezeigt werden, dass sich das prinzipielle Konzept des Aufbaus hybrider, 3-dimensionaler Netzwerkstrukturen durch Vereinigung und anschließender simultaner Destabilisierung nanopartikulärer Bausteine materialunabhängig verallgemeinern lässt. Dadurch sollte angedeutet werden, in welchem Umfang hybride Strukturen mit dieser Vorgehensweise herstellbar sind.

Der entscheidende Vorteil von Pd-Nanopartikeln ist die vielfältige und hohe katalytische Aktivität, beispielsweise in Hydrierungs- oder C-C-Knüpfungsreaktionen sowie in oxidativen und reduktiven Prozessen im Bereich von Brennstoffzellen.¹⁹⁹

Dem gegenüber bringt die Verwendung von Pd-NP allerdings auch einige Nachteile mit sich. Wie bereits aus den Redoxpotentialen ersichtlich ist Palladium (0.85 V) unedler als Gold (1.5 V).¹⁴⁶ Daher kann es bei Pd-NP auf der Oberfläche leichter zur Oxidation kommen. Weiterhin ist bekannt, dass Pd-NP eine deutlich geringere kolloidale Stabilität besitzen und die Kolloide polydisperser sind.²⁰⁰ Es ist möglich, dass dies Folgen der einsetzenden Oberflächenoxidation sind, vergleichbar mit den Beobachtungen, die in dieser Arbeit auch für Cu-NP gemacht wurden (vgl. Abschnitt 5.3.3).²⁷

Für die allgemeine Laborhandhabung kommt zudem erschwerend hinzu, dass Pd-NP kein charakteristisches Plasmonenmaximum im UV-Vis-Spektrum besitzen. Theoretische Berechnungen belegen zwar, dass für Pd-NP ein Plasmonenmaximum bei ca. 230 nm vorhanden ist, über UV-Vis-Messungen mit den im Rahmen dieser Arbeit verfügbaren Apparaturen ist dieses aber nicht zugänglich.²⁰¹ Rückschlüsse auf beispielsweise die mittlere Partikelgröße oder die Polydispersität des Kolloids können daher nicht unmittelbar gezogen werden.

Die Synthese der Pd-NP orientiert sich an der zuvor beschriebenen GNP-Synthese. Demnach wird der Pd-Präkursor mit NaBH_4 in Gegenwart von Natriumcitrat reduziert. Entscheidende Unterschiede bestehen in der Synthesetemperatur von 100 °C sowie der speziellen Handhabung der Präkursorlösung. Diese muss stets frisch hergestellt werden, da die rasche Ausbildung von mehrkernigen Hydroxokomplexen der Form $[\text{Pd}(\text{OH})_2]_n$ die Partikelsynthese stört.²⁰⁰ Details zur Pd-NP-Synthese finden sich in Abschnitt 4.1.6.

Die frisch hergestellten Pd-NP werden anschließend ebenfalls mit MSA umfunktionalisiert, sowie mithilfe von Zentrifugenfiltern aufkonzentriert und von Überschüssen an MSA oder gelösten Salzen gereinigt. Dabei wurde analog der zuvor beschriebenen Vorschrift für GNP vorgegangen. Details hierzu lassen sich in Abschnitt 4.1.5 finden.

UV-Vis-Spektroskopie

Wie im Abschnitt zuvor beschrieben können UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen an Pd-NP nur wenige Erkenntnisse zur Beschaffenheit des Kolloids liefern. Abbildung 5.12 zeigt exemplarisch Spektren von frisch hergestellten und von mit MSA umfunktionalisierten Pd-NP. In beiden ist eine kontinuierlich abfallende Extinktion über den gesamten Wellenlängenbereich ($A \sim \frac{1}{\lambda}$) und ohne sonstige auffallende Merkmale zu beobachten. Dementsprechend sind Pd-NP-Lösungen braun gefärbte Flüssigkeiten.

Die Form beider Spektren ist nahezu gleich. Das Spektrum der MSA-stabilisierten Pd-NP besitzt aber über den gesamten Messbereich eine leicht niedrigere Extinktion. Ob diese eine Folge des Ligandenaustauschs oder eines Konzentrationsunterschiedes ist, kann auf diesem Wege nicht geklärt werden. Als Konsequenz lässt sich festhalten, dass der Prozess der MSA-Funktionalisierung von Pd-NP mithilfe von UV-Vis-Spektroskopie nicht kontrolliert werden kann.

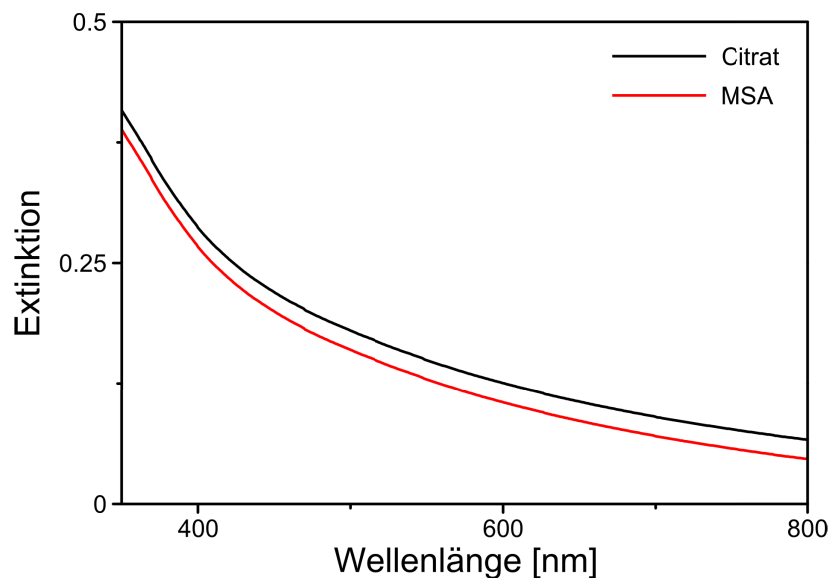


Abbildung 5.12: UV-Vis-Spektren von Citrat- (schwarz) und MSA-stabilisierten Palladiumkolloiden (rot).

Transmissionselektronen- und Rasterkraftmikroskopie

Die Pd-NP wurden ebenfalls mit TEM und AFM untersucht. Details zu Apparaturen und Probenpräparationen finden sich ebenso in den Abschnitten 4.2.6 beziehungsweise 4.2.7. Eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise bei der statistischen Größenauswertung findet sich in Abschnitt 4.2.6.

TEM- und AFM-Aufnahmen der frisch hergestellten Pd-NP sowie die dazugehörigen statistischen Auswertungen sind in Abbildung 5.13 zu sehen. Abbildung 5.13a zeigt eine TEM-Aufnahme der Pd-NP. Auch hier sind sphärische und separierte NP gezeigt. Das Histogramm (vgl. Abb. 5.13b) zeigt eine enge Größenverteilung, welche sich gut mit einer Log-Normalfunktion fitten lässt. Aus der kumulativen Auftragung

(Einfügung) lassen sich die beiden Fitparameter sowie die mittlere Partikelgröße bestimmen.

In Abbildung 5.13c ist eine AFM-Aufnahme der Pd-NP zu sehen. Wiederum können viele NP auf dem Träger erkannt werden, welche ebenfalls separiert vorliegen. In der dazugehörigen numerischen Größenauswertung (vgl. Abb. 5.13d) wird allerdings ein weiteres Problem deutlich, welches bei AFM-Untersuchungen auftreten kann. Das Histogramm zeigt eine stark unsymmetrische Größenverteilung, in der die Anteile von NP mit kleinen Durchmessern fehlen. Ob dies allerdings der tatsächlichen Größenverteilung des Kolloids entspricht, ist auch anhand der zuvor beschriebenen TEM-Ergebnisse zumindest anzuzweifeln. Aufgrund der Auswertung mittels Maskierungsfunktion (vgl. Abschnitt 4.2.7) werden kleinere NP diskriminiert. Dadurch erhält das Histogramm die in Abbildung 5.13d gezeigte Form und der mittlere Partikeldurchmesser wird verschoben.

Die Daten wurden dennoch mit einer Log-Normalfunktion gefittet. Allerdings wurde der Fitbereich auf den Bereich eingegrenzt, in dem tatsächlich Messwerte vorlagen. Aus der kumulativen Auftragung sind erneut die Fitparameter sowie der mittlere Partikeldurchmesser bestimmt worden. Im Vergleich zur TEM-Analyse fällt der mittels AFM bestimmte mittlere Durchmesser aufgrund der beschriebenen Problematik leicht höher aus. Eine Gegenüberstellung der mithilfe von TEM und AFM bestimmten mittleren Partikelgrößen aller Metall-NP findet sich in Tabelle 5.2 im Abschnitt 5.2.3.

5.2.3 Synthese und Charakterisierung von bimetallicen Gold-Palladium-Nanopartikeln

In Abschnitt 5.2.2 wurde die Notwendigkeit des Einbaus anderer Metallspezies in die hybriden Gelnetzwerke dargelegt und begründet sowie die Synthese von monometallischen Pd-NP beschrieben. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Herstellung und Charakterisierung bimetallicer Au/Pd-NP.

Die Au/Pd-NP weisen dabei entscheidende Synergien ihrer Metallbestandteile auf. Da ihrem strukturellen Aufbau GNP als Keime zugrunde liegen, besitzen diese bimetallicen Spezies eine höhere kolloidale Stabilität als beispielsweise reine Pd-NP.¹⁹⁸ Zudem eröffnen sich durch Verwendung des katalytisch sehr aktiven Palladiums eine Vielzahl neuer Anwendungsmöglichkeiten.^{193,194}

Die Au/Pd-NP-Synthese orientiert sich an der von JANA *et al.* beschriebenen Methode des keimvermittelten Wachstums,¹⁴⁵ welche von R. FENGER und E. FERTITTA modifiziert wurde.^{202,203} Sie gliedert sich in zwei Teilschritte. Zunächst werden kleine Citrat-stabilisierte Goldkeime hergestellt, auf welchen anschließend eine Palladiumhülle aufgebracht wird. Dabei wird der Palladiumpräkursor mithilfe von Ascorbinsäure reduziert, da mit diesem schwächeren Reduktionsmittel eine vollständige Reduktion nur auf einer vorhandenen Metalloberfläche vonstatten geht. Dadurch wird die Möglichkeit der Neubildung reiner Pd-Keime unterbunden. Dies wurde auch experimentell überprüft. Ein Lösungsgemisch aus Natriumcitrat, dem Palladiumpräkursor PdCl₂ und Ascorbinsäure zeigte auch nach 24 h keine UV-Vis-spektroskopische Veränderung, welche ein Indiz für die Reduktion des Pd-Präkursors wäre.¹⁹⁸ Details zur Synthese der Goldkeime sowie der bimetallicen Au/Pd-

5.2 Herstellung und Charakterisierung metallischer Nanopartikel als Bausteine für nanopartikuläre Netzwerke

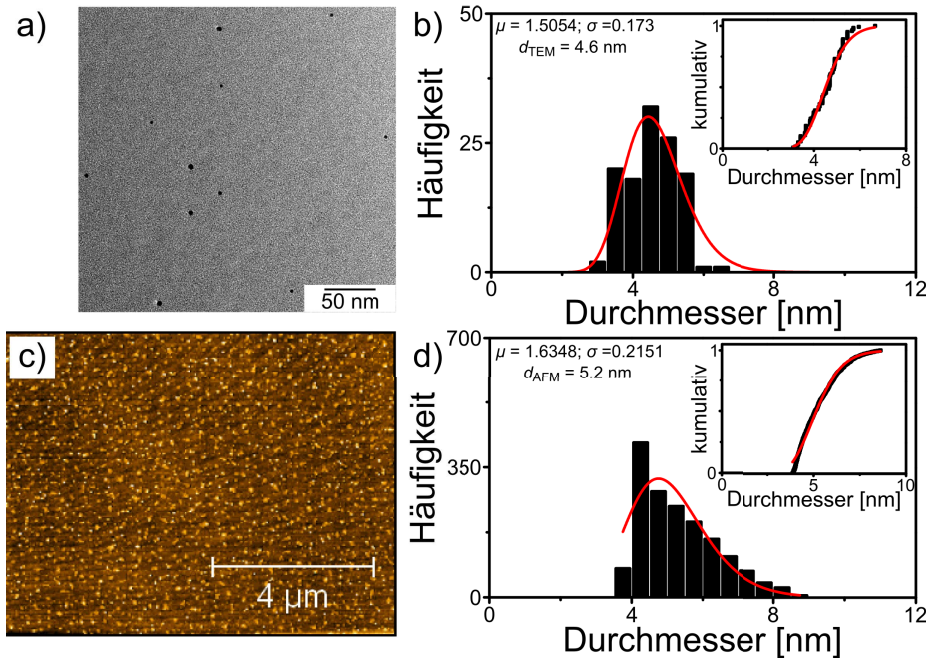


Abbildung 5.13: a) TEM-Aufnahme frisch hergestellter, Citrat-stabilsierter Pd-NP. b) Das dazugehörige Histogramm sowie die kumulative Auftragung der Messwerte (Einfügung), welche jeweils mittels einer Log-Normalverteilung gefittet werden konnte. Angegeben sind hierzu die Fitparameter sowie der daraus bestimmte mittlere Partikeldurchmesser. c) AFM-Aufnahme frisch hergestellter, Citrat-stabilsierter Pd-NP. d) Das dazugehörige Histogramm sowie die kumulative Auftragung der Messwerte (Einfügung), welche jeweils mittels einer Log-Normalverteilung gefittet werden konnte. Angegeben sind auch hier die Fitparameter sowie der daraus bestimmte mittlere Partikeldurchmesser.

NP finden sich in Abschnitt 4.1.7.

Die beschriebene Kolloidsynthese liefert bimetallische Au/Pd-NP mit unterschiedlicher Menge an abgeschiedenem Palladium. Der Berechnung der notwendigen Stoffmengen wurde ein Kern-Schale-Modell zugrunde gelegt (vgl. Gleichung 4.2 im Abschnitt 4.1.7). Es wurden bimetallische Kolloide erhalten, bei denen eine theoretische Pd-Hüllendicke von 25 % (AuPd25), 50 % (AuPd50) und 75 % (AuPd75) des Goldkernradius vorlag.

In einer weiteren Forschungsarbeit wurde allerdings gezeigt, dass ein Kern-Schale-Strukturmodell nicht beobachtet wird.²⁰⁴ Vielmehr wird von Au/Pd-Mischpartikeln ausgegangen, welche sowohl Gold- als auch Palladiumdomänen auf der NP-Oberfläche besitzen. Diese Einschätzung stimmt auch mit theoretischen Simulationen zur Struktur bimetallisch legierter NP überein, in welchen der Effekt der Segregation an der Oberfläche Pt-haltiger NP ausführlich beschrieben wird.²⁰⁵ Die katalytische Aktivität ist bei dieser strukturellen Anordnung allerdings noch höher als bei reinen Au- oder Pd-NP.²⁰⁴

Die frisch hergestellten Au/Pd-NP werden anschließend ebenfalls mit MSA um-

funktionalisiert, sowie mithilfe von Zentrifugenfiltern aufkonzentriert und gereinigt. Dabei wurde analog der zuvor beschriebenen Vorschrift für GNP vorgegangen. Details hierzu lassen sich in Abschnitt 4.1.5 finden.

UV-Vis-Spektroskopie

Die bimetallichen Au/Pd-Kolloidlösungen wurden wiederum UV-Vis-spektroskopisch untersucht. Die Spektren der drei frisch hergestellten bimetallichen Kolloide sowie jene nach der MSA-Umfunktionalisierung sind in Abbildung 5.14a-c dargestellt.

Die Spektren zeigen dabei erwartungsgemäß Merkmale, welche sowohl GNP (LSPR bei $\lambda \approx 520$ nm) als auch Pd-NP ($A \sim \frac{1}{\lambda}$) zugeordnet werden können. Dabei ist ein deutlicher Trend zu beobachten. Mit wachsendem Pd-Anteil wird die LSPR-Bande gedämpft und bathochrom verschoben. Zudem nimmt die Pd-typische $\frac{1}{\lambda}$ -Form des Spektrums zu. In Abbildung 5.14d wird dieser Trend deutlicher sichtbar. Die UV-Vis-Spektren der frisch hergestellten Au/Pd-NP sind den Spektren reiner GNP und Pd-NP gegenübergestellt. Die beobachteten Veränderungen stimmen mit bisherigen Forschungsergebnissen überein.²⁰²

Anhand der UV-Vis-Ergebnisse kann zudem festgestellt werden, dass das hinzugefügte Palladium tatsächlich auf den GNP abgeschieden wird. Theoretische Berechnungen haben gezeigt, dass sich das UV-Vis-Spektrum für getrennt vorliegende Pd-NP und GNP unterscheiden würde.²⁰² In diesem wäre der spektrale Verlauf das Resultat der Addition beider Partikelspektren, das heißt, die Gold-LSPR wäre auf einem erhöhten Untergrund noch deutlich sichtbar.

Die Spektren der MSA-stabilisierten Au/Pd-NP zeigen im Vergleich zu den frisch hergestellten NP eine stärkere Dämpfung der LSPR. Diese Beobachtung stimmt mit denen für reine GNP überein (vgl. Abschnitt 5.2.1).

Ähnlich der UV-Vis-Untersuchung für Pd-NP lassen sich auch für die bimetallichen Au/Pd-NP keine qualitativen (Größe und Größenverteilung der NP) und quantitativen (Metallkonzentrationen) Aussagen über das Kolloid treffen.

Transmissionselektronen- und Rasterkraftmikroskopie

Um Informationen zur Morphologie und Größe der bimetallichen Au/Pd-NP zu erhalten, wurden auch zu den bimetallichen Au/Pd-NP TEM- und AFM-Untersuchungen durchgeführt. Details zu Apparaturen und Probenpräparationen finden sich wiederum in den Abschnitten 4.2.6 beziehungsweise 4.2.7. Eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise bei der statistischen Größenauswertung findet sich in Abschnitt 4.2.6.

Eine TEM- sowie eine AFM-Aufnahme der hergestellten AuPd25-NP sind in den Abbildungen 5.15a und c zu sehen. Es finden sich separiert vorliegende, sphärische NP wieder. Das zugehörige Histogramm der TEM-Aufnahme (vgl. Abb. 5.15b) liefert eine enge Größenverteilung, welche sich gut mit einer Log-Normalfunktion fitten lässt. Aus der kumulativen Auftragung (Einfügung) lassen sich die beiden Fitparameter sowie die mittlere Partikelgröße bestimmen.

Das Histogramm der AFM-Untersuchung (vgl. Abb. 5.15d) zeigt eine unsymmetrische Verteilung. Dieses Problem des Fehlens kleinster Partikel aufgrund der verwen-

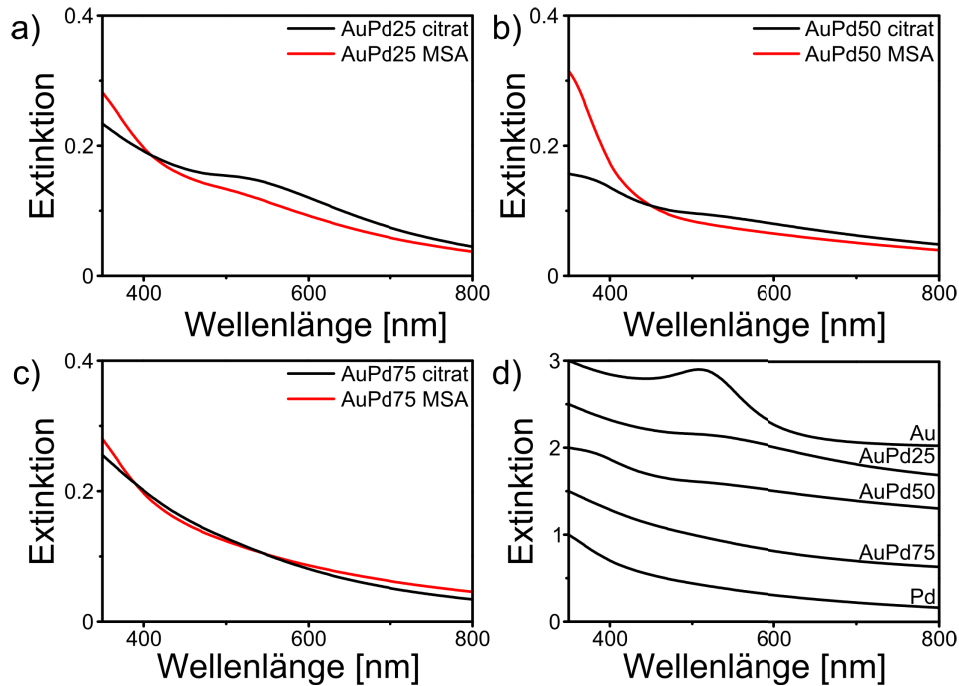


Abbildung 5.14: a) UV-Vis-Spektren von Citrat- (schwarz) und MSA-stabilisierten AuPd25-Kolloiden (rot). b) UV-Vis-Spektren von Citrat- (schwarz) und MSA-stabilisierten AuPd50-Kolloiden (rot). c) UV-Vis-Spektren von Citrat- (schwarz) und MSA-stabilisierten AuPd75-Kolloiden (rot). d) Gegenüberstellung der UV-Vis-Spektren der Citrat-stabilisierten GNP, Pd-NP und bimetallischen Au/Pd-NP. Die Spektren wurden zur besseren Übersichtlichkeit normiert und gestapelt dargestellt.

deten Maskierungsfunktion wurde bereits in Abschnitt 5.2.2 beschrieben und auch hier auf gleiche Weise gehandhabt. Der aus der kumulativen Auftragung (Einfügung) erhaltene, mittlere Durchmesser liegt leicht über dem Wert der TEM-Analyse.

Sehr ähnlich gestalten sich die Ergebnisse für die AuPd50-NP. Wiederum zeigen TEM- und AFM-Aufnahme separierte, spärliche NP (vgl. Abb. 5.16a und c). Die Daten der numerischen Größenauswertung (vgl. Abb. 5.16b (TEM) und d (AFM)) konnten in beiden Fällen mittels einer Log-Normalfunktion, auch hier mit der zuvor beschriebenen Problematik der Maskierung kleinerer Partikel, gefittet werden. Die beiden Fitparameter aus der kumulativen Auftragung sowie der daraus bestimmte mittlere Partikeldurchmesser sind angegeben.

Zusätzlich wurden auch die MSA-stabilisierten AuPd50-NP durch TEM-Aufnahmen untersucht (vgl. Abb. 5.16e). Es wird deutlich, dass die NP dabei morphologisch unverändert bleiben und auch bezüglich ihrer mittleren Größe und Größenverteilung (vgl. Abb. 5.16f) mit den frisch hergestellten AuPd50-NP vergleichbar sind.

Schließlich wurde Probe AuPd75 mithilfe von TEM- und AFM-Aufnahmen untersucht (vgl. Abb. 5.17a und c). Auch hier wurden separiert vorliegende, sphärische NP gefunden. Sowohl die numerischen Daten aus TEM- als auch aus AFM-Analyse wurden durch Log-Normalfunktionen gefittet (vgl. Abb. 5.17b und d). Die jeweiligen Fitparameter μ und σ sowie die daraus resultierenden mittleren Partikeldurchmes-

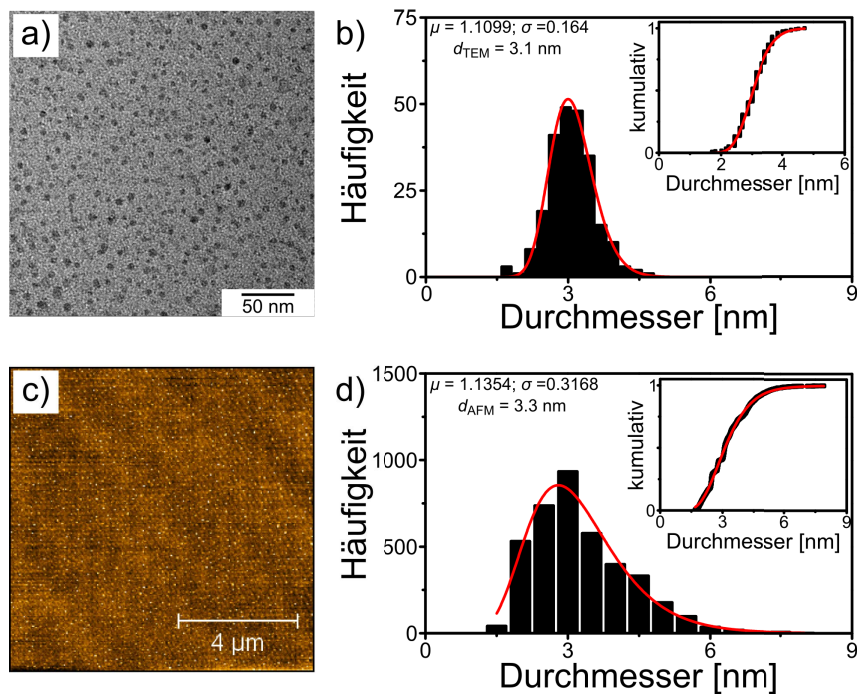


Abbildung 5.15: a) TEM-Aufnahme frisch hergestellter, Citrat-stabilsierter AuPd₂₅-NP. b) Das dazugehörige Histogramm, die kumulative Auftragung (Einfügung), die Fitparameter μ und σ sowie der mittlere Partikeldurchmesser. c) AFM-Aufnahme frisch hergestellter, Citrat-stabilsierter AuPd₂₅-NP. d) Das dazugehörige Histogramm, die kumulative Auftragung (Einfügung), die Fitparameter μ und σ sowie der mittlere Partikeldurchmesser.

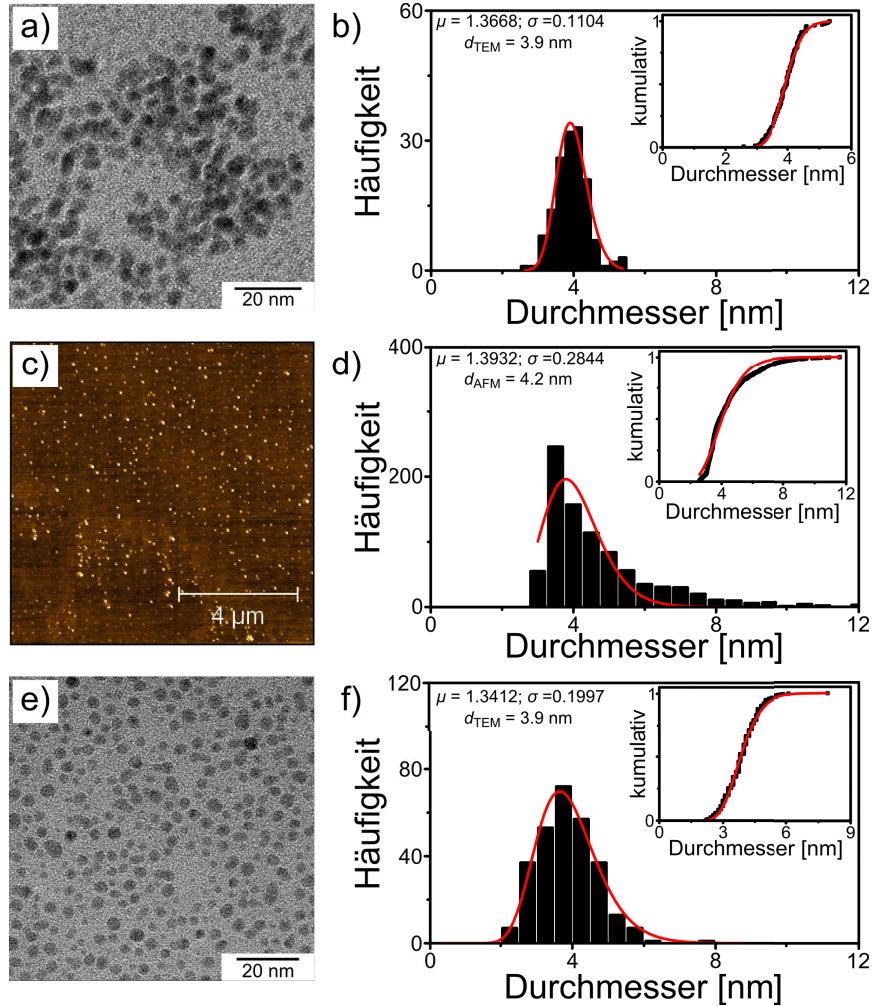


Abbildung 5.16: a) TEM-Aufnahme frisch hergestellter, Citrat-stabilsierter AuPd50-NP. b) Das dazugehörige Histogramm, die kumulative Auftragung (Einfügung), die Fitparameter μ und σ sowie der mittlere Partikeldurchmesser. c) AFM-Aufnahme frisch hergestellter, Citrat-stabilsierter AuPd50-NP. d) Das dazugehörige Histogramm, die kumulative Auftragung (Einfügung), die Fitparameter μ und σ sowie der mittlere Partikeldurchmesser. e) TEM-Aufnahme MSA-stabilsierter AuPd50-NP. f) Das dazugehörige Histogramm, die kumulative Auftragung (Einfügung), die Fitparameter μ und σ sowie der mittlere Partikeldurchmesser.

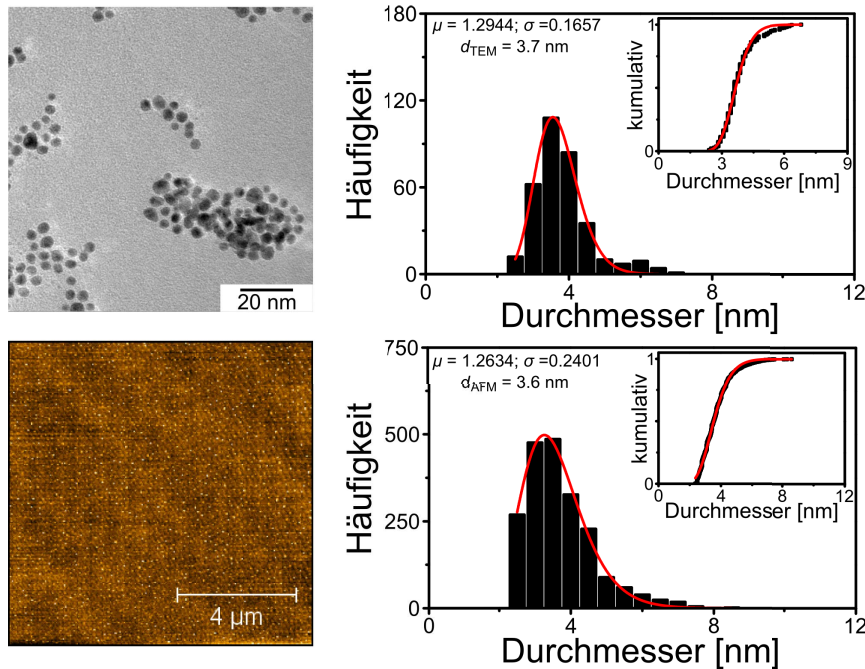


Abbildung 5.17: a) TEM-Aufnahme frisch hergestellter, Citrat-stabilsierter AuPd75-NP. b) Das dazugehörige Histogramm, die kumulative Auftragung (Einfügung), die Fitparameter μ und σ sowie der mittlere Partikeldurchmesser. c) AFM-Aufnahme frisch hergestellter, Citrat-stabilsierter AuPd75-NP. d) Das dazugehörige Histogramm, die kumulative Auftragung (Einfügung), die Fitparameter μ und σ sowie der mittlere Partikeldurchmesser.

ser sind ebenfalls angegeben. Erneut kann das Problem der begrenzten Auflösung festgestellt werden. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass ein in diesen Untersuchungen festgestellter mittlerer Durchmesser von ca. 3.7 nm im Vergleich zu den AuPd50-NP ($d_{\text{TEM}} = 3.9 \text{ nm}$) zunächst widersprüchlich erscheint, wurde doch stets eine größere Menge Pd-Präkursor hinzugegeben und somit sollten auch stetig größere Mischpartikel erhalten werden. Allerdings ist zu beachten, dass bei allen drei bimetalischen NP-Proben von unterschiedlichen Gold-Keimlösungen ausgegangen wurde. Unterscheiden sich diese in der mittleren Partikelgröße und demnach auch in der Partikelkonzentration, so resultiert dies auch in der Dicke der abgeschiedenen Pd-Hülle und somit auch im finalen NP-Durchmesser. Eine Gegenüberstellung der mithilfe von TEM und AFM bestimmten mittleren Partikelgrößen aller Metall-NP findet sich in Tabelle 5.2.

Rastertransmissionselektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie

In diesem Abschnitt soll die elementspezifische Zusammensetzung der bimetalischen Au/Pd-NP quantitativ untersucht werden. Beispielhaft wurden dafür die frisch hergestellten, Citrat-stabilisierten AuPd25-NP verwendet, um an diesen STEM-EDX-Analysen durchzuführen. Apparative Details zu den STEM-EDX-Messungen finden

5.2 Herstellung und Charakterisierung metallischer Nanopartikel als Bausteine für nanopartikuläre Netzwerke

	$d_{\text{TEM}}/d_{\text{TEM}}$	d_{AFM}
GNP	2.9 nm/3.9 nm*	4.5 nm
Pd-NP	4.6 nm	5.2 nm
AuPd25-NP	3.1 nm	3.3 nm
AuPd50-NP	3.9 nm/3.9 nm*	4.2 nm
AuPd75-NP	3.7 nm	3.6 nm

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der mittels TEM- und AFM-Analysen bestimmten, mittleren NP-Durchmesser der frisch hergestellten und der mit MSA funktionalisierten Kolloide (mit * markiert). Der Wert der AFM-Analyse der GNP (fett dargestellt) wurde als stark fehlerbehaftet eingestuft.

	#1	#2	#3	#4	#5	#6
Pd-L Nettosignal	604	557	142	440	209	604
Pd-L Fehler Nettosignal	± 41	± 32	± 18	± 31	± 20	± 41
Pd-L Atom-%	56.9	54.8	55.1	59.9	50.3	54.2
Pd-L Fehler Atom-%	± 3.5	± 3.2	± 6.9	± 3.9	± 4.8	± 11.0
Au-M Nettosignal	993	921	228	603	403	993
Au-M Fehler Nettosignal	± 43	± 37	± 19	± 34	± 24	± 43
Au-M Atom-%	43.1	45.2	44.9	40.1	49.7	45.8
Au-M Fehler Atom-%	± 1.8	± 1.8	± 3.7	± 2.1	± 3.0	± 5.9
Pd:Au-Atomverhältnis	1.3	1.2	1.2	1.5	1.0	1.2

Tabelle 5.3: Ergebnisse der quantitativen Elementaranalyse mittels sechs STEM-EDX-Messungen an frischhergestellten, Citrat-stabilisierten Au/Pd25-NP. Aus den Daten wurde das mittlere Pd:Au-Atomverhältnis bestimmt.

sich im Abschnitt 4.2.8. In Abbildung 7.3 im Anhang ist eine repräsentative STEM-Aufnahme dargestellt. Wie bereits zuvor anhand der TEM-Aufnahme gezeigt (vgl. Abbildung 5.15a), besitzen die AuPd25-NP eine sphärische Gestalt und liegen als separierte Partikel vor. Diese Abbildung stellt repräsentativ einen Messbereich dar, an welchem die STEM-EDX-Analysen durchgeführt wurden.

Die Ergebnisse der quantitative Analyse der AuPd25-NP sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Es wurden sechs Einzelmessungen durchgeführt, bei denen die Elemente Palladium (L-Kante) und Gold (M-Kante) betrachtet wurden. Das berechnete mittlere Pd:Au-Atomverhältnis beträgt 1.2:1 und stimmt damit sehr gut mit dem theoretischen Wert von 1.1:1, welcher sich anhand von Gleichung 4.2 errechnen lässt, überein. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Synthese bimetallischer Au/Pd-NP mit großer Genauigkeit durchgeführt werden kann und dabei Kolloide mit definierter Elementzusammensetzung erhalten wurden.

5.3 Konzentrationsbestimmung in Goldkolloiden mittels UV-Vis-Spektroskopie

Die Stoffmengenkonzentration von elementarem Gold (Au(0)-Konzentration) in GNP-Lösungen ist ein grundlegender und überaus wichtiger Parameter für das Verständnis und die erfolgreiche Verwendung von Goldkolloiden. So ist die exakte Bestimmung der Au(0)-Konzentration in biologischen Anwendungen oder toxikologischen Diskussionen unabdingbar.^{32,34} Ebenso sind bei der Untersuchung von GNP-Bildungsmechanismen oder bei verschiedenen Oberflächenfunktionalisierungs- und Partikelassemblierungsprozessen präzise bestimmte Konzentrationswerte vonnöten.^{37,38}

Im Optimalfall sollte die Bestimmung der Au(0)-Konzentration mithilfe einer schnellen und einfach handhabbaren Analysetechnik erfolgen, welche ohne größeren apparativen Aufwand auskommt und bestmöglich noch *in-situ* einsetzbar ist. Viele verschiedene Analysetechniken wurden bereits untersucht, um Goldkonzentrationen zu bestimmen.^{26,39} Ihre technischen Besonderheiten sowie Messabweichung und Nachweisgrenze der Methoden sind in Abschnitt 3.2 umfangreich aufgeführt.

An dieser Stelle soll nun die UV-Vis-Spektroskopie als geeignete Technik zur Bestimmung der Au(0)-Konzentration vorgestellt werden. Die Ergebnisse dieser Studie wurden ebenfalls publiziert.²⁷ Aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Anschaffungskosten und der einfachen Bedienung sind UV-Vis-Spektrometer üblicherweise häufig in wissenschaftlichen Laboren und Forschungseinrichtungen vorzufinden. Zudem zeichnen sich GNP-Lösungen aufgrund der Anwesenheit des LSPR-Signals im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums durch sehr charakteristische UV-Vis-Spektren aus.^{37,187}

In bisherigen Arbeiten zu diesem Thema wurde behauptet, dass sowohl die Größe der GNP als auch die Au(0)-Konzentration im Kolloid anhand der Extinktion im UV-Vis-Spektrum bestimmt werden kann. Hierzu wurde entweder die spektrale Lage der LSPR sowie die Extinktion bei dieser Wellenlänge^{40,41} oder ein Verhältnis zwischen Extinktion bei der LSPR und bei 450 nm verwendet (A_{LSPR}/A_{450}).²⁵ Allerdings ist diese allgemeine Feststellung nur sehr bedingt anwendbar. Die Wellenlänge des LSPR sowie dessen Extinktion lassen sich nur dann zur Bestimmung von Größe und Konzentration heranziehen, wenn sich die vermessenen Goldkolloide bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung sowie der Morphologie der enthaltenen GNP gleichen. Zu stark sind beide Messparameter zusätzlich von Einflussgrößen wie der Partikelform und -größenverteilung, der Permittivität des umgebenden Mediums sowie der chemischen Beschaffenheit der Partikeloberfläche abhängig.

Durch Verwendung der Extinktion bei einer Wellenlänge von 400 nm (Abs_{400}) kann diesem Problem beigegeben werden. Die Wellenlänge von 400 nm hat eine spektrale Lage zwischen zwei charakteristischen Bereichen. Unterhalb 400 nm wird die Extinktion vermehrt durch organische Substanzen beeinflusst. Die in GNP-Synthesen geläufigen organischen Stabilisatoren sind zumeist farblos, sodass bei 400 nm kein direkter Anteil zur Extinktion hinzukommt. Bei Verwendung von Farbstoffen in Kombination mit GNP allerdings ist die Verwendung der Abs_{400} wohlmöglichst ungeeignet.⁴⁵

Oberhalb von 400 nm unterliegt die Extinktion eines Goldkolloids zunehmend dem

Einfluss der LSPR. Die bimodale LSPR-Mode befindet sich bei ungefähr 520 nm.¹⁸⁸ Insofern spielt der spektrale Einfluss auf die Abs_{400} nur für die kleinsten GNP eine Rolle und ist auch als eher gering einzuschätzen.^{145,206} Höhere LSPR-Moden, beispielsweise Quadrupole, befinden sich bei etwa 560 nm, treten aber erst bei GNP größer 100 nm auf, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet werden sollen.¹⁸⁹ Es kann also festgehalten werden, dass die beiden umgebenden Bereiche nur einen geringen Einfluss auf die Abs_{400} einer GNP-Lösung haben.

Die Energie eines Photons mit der Wellenlänge 400 nm beträgt etwa 3.1 eV. Dieser Energiebetrag liegt in der Größenordnung von Interbandübergängen in makroskopischem Gold.^{207,208} Zudem wird aus der Gold-Bandstruktur ersichtlich, dass direkte Interbandübergänge bei 3.1 eV erlaubt sind, da der \mathbf{k} -Vektor beim Übergang zwischen Zuständen ober- und unterhalb des FERMI-Niveaus beibehalten wird und damit kein Impulsübertrag auf das Elektron notwendig ist. Insofern sollte sich die Abs_{400} direkt proportional zur Au(0)-Konzentration verhalten und damit als Maß verwendet werden können. Allerdings bezieht sich diese Betrachtung wie zuvor erwähnt nur auf makroskopisches Gold. Für GNP kann dieser Zusammenhang nur gelten, wenn sich die Gold-Bandstruktur sowie die Interbandübergangswahrscheinlichkeiten nicht infolge veränderter Partikelparameter wie Größe oder Oberflächenbeschaffenheit verändern. Da diese Effekte bislang kaum untersucht sind, sollte eine solche Annahme als spekulativ eingeschätzt werden. Hieraus ergibt sich, dass die Abs_{400} als Maß für die Au(0)-Konzentration in GNP-Lösungen empirisch validiert werden muss, was nach meiner Einschätzung bisher nicht geschehen ist. Häufig zu beobachten ist hingegen, dass in zahlreichen Veröffentlichungen UV-Vis-Spektren von GNP-Lösungen mit gleicher Au(0)-Konzentration abgebildet sind, welche auf die gleiche Abs_{400} normiert wurden.^{127,189,209–213} Meist fehlt hierzu eine Erklärung. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass sich die in diesen Arbeiten verwendeten GNP bezüglich ihrer Größe, Form und Oberflächenbeschaffenheit wesentlich unterscheiden.

5.3.1 Prinzipielle Eignung der Abs_{400} zur Konzentrationsbestimmung in Gold-Kolloiden

Um die prinzipielle Eignung der Au(0)-Konzentrationsbestimmung anhand der Verwendung der Abs_{400} zu beurteilen, wurde zunächst ein grundlegender Vergleich durchgeführt. Hierfür wurden zwei etablierte Synthesen betrachtet. Dabei handelt es sich um GNP, welche durch die Reduktion von HAuCl_4 mit NaBH_4 (GNP_{BH_4}) sowie durch die Reduktion von HAuCl_4 mit Natriumcitrat erhalten werden (GNP_{cit}). Nach beiden Synthesewegen wurden je drei Proben hergestellt, welche bezüglich ihrer HAuCl_4 -Ausgangskonzentration (0.125, 0.25 und 0.5 mM) variiert wurden. Die Menge des Reduktionsmittels wurde entsprechend der HAuCl_4 -Konzentration proportional angeglichen. Dadurch kann für beide Synthesen ein vollständiger Umsatz des HAuCl_4 zu elementarem Gold angenommen werden. Details zu den GNP-Synthesen finden sich in den Abschnitten 4.1.8 und 4.1.9.

Die mittleren Partikelradien wurden anhand von SAXS-Messungen bestimmt. Apparative Details sowie Informationen zum Auswerteverfahren der SAXS-Messungen finden sich in Abschnitt 4.2.9. Die Synthesen liefern erwartungsgemäß GNP-Lösun-

Au(0)-Konz. [mM]	Abs ₄₀₀		mittl. Partikelradius [nm] (Polydispersität)	
	GNP _{BH4}	GNP _{cit}	GNP _{BH4}	GNP _{cit}
0.125	0.268	0.284	2.0 (20 %)	12.7 (10 %)
0.25	0.546	0.573	1.5 (20 %)	9.9 (10 %)
0.5	1.091	1.192	1.6 (20 %)	5.3 (10 %)

Tabelle 5.4: Abs₄₀₀ und mittlere Partikelradien aus SAXS-Messungen für GNP_{BH4}- und GNP_{cit}-Synthesen mit variiertem Au(0)-Konzentration.

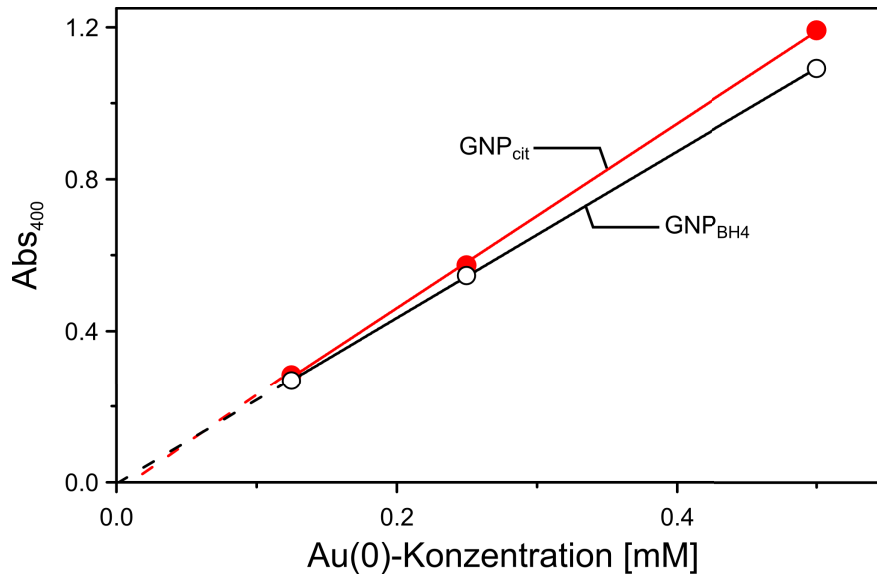


Abbildung 5.18: Abs₄₀₀-Werte der GNP_{BH4}- und GNP_{cit}-Synthesen in Abhängigkeit von der Au(0)-Konzentration.

gen mit unterschiedlicher Au(0)-Konzentration und unterschiedlichen Partikelradien. Die ermittelten Abs₄₀₀ und mittleren Partikelradien sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

In Abbildung 5.18 wird der Zusammenhang zwischen der Abs₄₀₀ und der Au(0)-Konzentration verdeutlicht. Für beide Synthesewege besteht eine Linearität zwischen der Goldkonzentration und der Abs₄₀₀. Die Abs₄₀₀ scheint also prinzipiell geeignet zur Bestimmung der Au(0)-Konzentration. Dennoch geht sowohl aus Abbildung 5.18 als auch aus Tabelle 5.4 hervor, dass die Abs₄₀₀-Werte beider Synthesewege bei gleicher Au(0)-Konzentration nicht gleich sind. Stattdessen sind die Werte für GNP_{cit} stets höher. Dies ist kein Zufall, im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird gezeigt werden, dass hier der Einfluss der Partikelgröße eine Rolle spielt.

Um im Weiteren die Einflüsse verschiedener Kolloidparameter auf die Abs₄₀₀ exakt untersuchen zu können, mussten zunächst präparative und messtechnische Fehlerquellen, welche die Au(0)-Konzentration und daraus folgend die Abs₄₀₀ beeinflussen können, gründlich untersucht und minimiert werden. Hierbei unterscheiden sich die Synthesen der GNP_{BH4} und der GNP_{cit} in ihren präparativen Details deutlich.

Die GNP_{BH4}-Synthese erfolgt bei Raumtemperatur und ist innerhalb kurzer Zeit

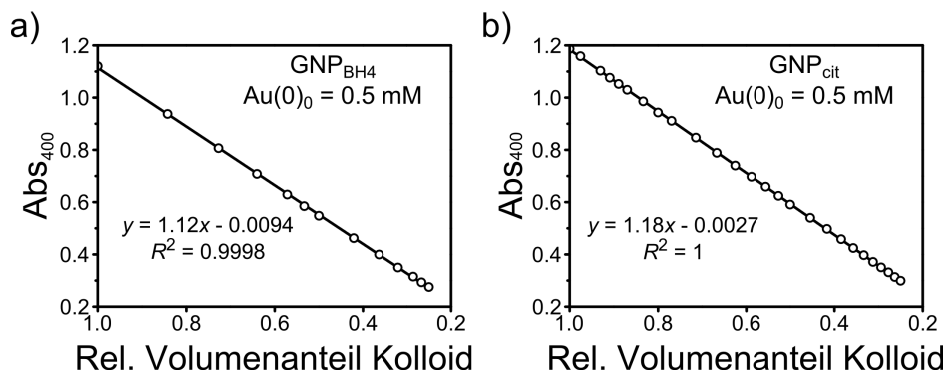


Abbildung 5.19: Verlauf der Abs_{400} infolge von schrittweiser Zugabe von Wasser für a) GNP_{BH4} und b) GNP_{cit} . Der Grad der Verdünnung wird mithilfe des relativen Volumenanteils des Kolloids ausgedrückt, welcher sich aus dem Ausgangsvolumen und dem resultierenden Volumen nach Wasserzugabe berechnet. Die Daten wurden mit einer linearen Regression gefittet. Geradengleichung sowie Bestimmtheitsmaß sind angegeben.

durchführbar. Insofern können Fehler durch Verlust des Lösungsmittels Wasser vernachlässigt werden. Für die Herstellung größerer GNP_{BH4} , bei welcher eine Erwärmung des Kolloids notwendig ist, wurde das Probengefäß fest verschlossen, um ein Verdampfen des Lösungsmittels zu vermeiden. Verluste durch Anhaften von GNP an Rührer oder Probengefäß wurden zudem nicht beobachtet.

Die Synthese der GNP_{cit} gestaltet sich ungleich fehleranfälliger, da hierbei längere Syntheszeiten sowie erhöhte Temperaturen notwendig sind. Durch den Einsatz von Rückflusskühlern bei der Synthese konnte das Problem, dass Lösungsmittel durch Verdampfen verloren gehen, minimiert werden.

Die Genauigkeit der UV-Vis-Messanordnung wurde anhand eines einfachen Verdünnungsexperimentes belegt. Hierbei wurden kleinere Mengen Wasser portionsweise zu den GNP-Lösungen (Ausgangskonzentration $Au(0) = 0,5 \text{ mM}$) gegeben und die Absorption gemessen. Details zur Wasser-Verdünnung finden sich in Abschnitt 4.1.10. Der Verlauf der Abs_{400} infolge der Verdünnung ist für GNP_{BH4} und GNP_{cit} in Abbildung 5.19 gezeigt. Für beide Partikelsorten zeigen die Daten ein sehr gutes lineares Verhalten. Die mittlere Abweichung beträgt weniger als 0,4 %, die maximale Abweichung 1,3 %. Die Ergebnisse zeigen, dass sich GNP-Lösungen über einen weiten Konzentrationsbereich verdünnen lassen, ohne dass ihre Abs_{400} Abweichungen aufgrund nichtlinearer Effekte zeigt. Zudem wird verdeutlicht, dass sowohl die Messinstrumente und Laborausstattung als auch die Probenpräparation die notwendige hohe Genauigkeit aufweisen.

5.3.2 Einfluss von Kolloidparametern

Einfluss des mittleren Partikelradius

Als erster kolloidspezifischer Parameter, welcher die Abs_{400} beeinflusst, soll der mittlere Partikelradius betrachtet werden. Hierzu wurde eine Vielzahl von GNP-Synthe-

Probe	Reduktionsmittel	mittl. Partikelradius (Polydispersität)
r1	NaBH ₄ (Z)	1.1 nm (10 %)
r2	NaBH ₄ (Z)	1.1 nm (10 %)
r3	NaBH ₄ (Z)	1.3 nm (10 %)
r4	NaBH ₄	1.5 nm (20 %)
r5	NaBH ₄	1.7 nm (20 %)
r6	NaBH ₄	2.5 nm (20 %)
r7	Na-Citrat	6.5 nm (10 %)
r8	Na-Citrat	7.7 nm (10 %)
r9	Na-Citrat	8.7 nm (10 %)
r10	Na-Citrat	9.4 nm (10 %)
r11	Na-Citrat	11.3 nm (10 %)
r12	Na-Citrat (K)	12.9 nm (10 %)
r13	Na-Citrat (K)	14.6 nm (10 %)
r14	Na-Citrat (K)	16.5 nm (10 %)
r15	Na-Citrat (K)	18.7 nm (10 %)
r16	Na-Citrat (K)	21.2 nm (10 %)
r17	Na-Citrat (K)	23.6 nm (10 %)
r18	Na-Citrat (K)	27.8 nm (10 %)

Tabelle 5.5: Aus SAXS-Untersuchungen bestimmte mittlere Partikelradien sowie die zugehörigen Polydispersitäten für GNP_{BH4} inklusive der Proben aus zeitaufgelösten Experimenten (Z) und für GNP_{cit} inklusive der Proben der Keimwachstumssynthesen (K). Die Au(0)-Konzentration lag konstant bei 0.25 mM

sen durchgeführt, wobei die Au(0)-Konzentration stets konstant bei 0.25 mM gehalten wurde. Durch den Einsatz verschiedener Syntheserouten konnten GNP variabler Größe hergestellt werden. Zum Einsatz kamen neben den zuvor beschriebenen Synthesen mit Verwendung von NaBH₄ oder Natriumcitrat als Reduktionsmittel auch eine citratbasierte Keimwachstumsmethode, wodurch deutlich größere GNP herstellbar sind.^{23,147,149} Präparative Details zur Keimwachstumsmethode finden sich in Abschnitt 4.1.11.

Die mittleren Partikelradien sowie die zugehörigen Polydispersitäten wurden wie zuvor beschrieben mittels SAXS-Messungen (vgl. Abschnitt 4.2.9) bestimmt. Eine Zusammenstellung der ermittelten Werte findet sich in Tabelle 5.5. Die mittleren Radien finaler GNP_{BH4} liegen dabei im Bereich von 1.5–2.5 nm. Für die GNP_{cit} liegt der Bereich bei 6.5–11.3 nm. Mithilfe der Keimwachstumsmethode konnten darüber hinaus GNP_{cit} mit Radien von bis zu 28 nm hergestellt werden.

Wie angegeben, sind GNP_{BH4}-Lösungen mit Radien kleiner 1.5 nm nicht stabil herstellbar. Dennoch sind die Abs₄₀₀-Werte für GNP_{BH4}, deren mittlerer Radius kleiner ist, zugänglich, indem man die Ergebnisse zeitaufgelöster SAXS-Messungen und zeitaufgelöster UV-Vis-Messungen miteinander korreliert. In einer früheren Arbeit wurde der zeitliche Verlauf der Größenentwicklung bei einer GNP_{BH4}-Synthese bereits mittels *in-situ*-SAXS-Messungen dokumentiert.²³ Die Ergebnisse sind noch

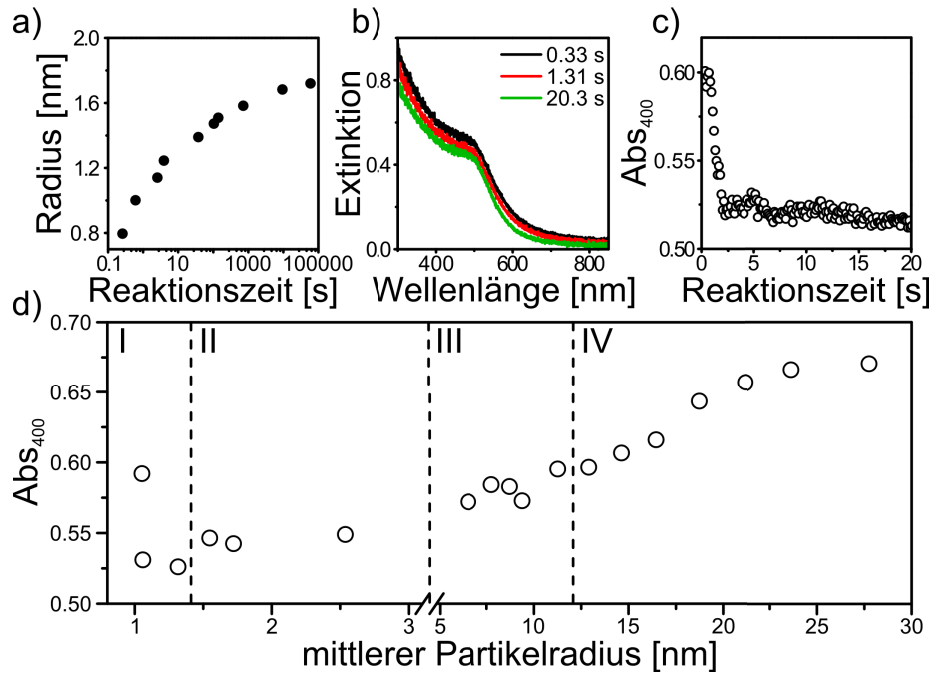


Abbildung 5.20: a) Zeitlicher Verlauf des Partikelradius für die GNP_{BH4}-Synthese anhand von SAXS-Messungen.²³ b) Repräsentative Spektren erhalten durch zeitaufgelöste UV-Vis-Messungen der GNP_{BH4}-Synthese. c) Der Abs₄₀₀-Wert als Funktion der Reaktionszeit für die GNP_{BH4}-Synthese. d) Abhängigkeit der Abs₄₀₀ vom Partikelradius für alle hergestellten GNP_{BH4} und GNP_{cit}. Die x-Achse wurde zur Übersichtlichkeit unterbrochen.

einmal in Abbildung 5.20a gezeigt. Es ist erkennbar, dass innerhalb der ersten Millisekunden kleine GNP mit Radien von ca. 0,8 nm gebildet werden, welche im Laufe der Reaktion zu stabilen GNP von 1,7 nm Radius anwachsen. In Tabelle 5.5 sind aus diesen Daten drei Proben aufgeführt (r1 – r3), bei denen die Korrelation mit den spektroskopischen Daten möglich war. Darüber hinaus wurde anhand der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES) gezeigt, dass die Volumenfraktion an elementarem Gold innerhalb von ca. 100 ms einen konstanten Wert erreicht, was mit einer sehr schnellen und vollständigen Reduktion des Goldpräkursors erklärt werden kann.²³

Die zu korrelierenden UV-Vis-spektroskopischen Daten wurden durch zeitaufgelöste Messungen mithilfe einer *stopped-flow*-Methode erhalten. Dabei wird ein kontinuierlicher Strom an Reaktionslösung durch die Messküvette geleitet. Der Start der zeitaufgelösten UV-Vis-Messung erfolgt zeitgleich mit dem Anhalten des Flüssigkeitsstroms. Apparative und präparative Details zur *stopped-flow*-Methode befinden sich in Abschnitt 4.2.2.

In Abbildung 5.20b ist eine Auswahl an Spektren der zeitaufgelösten UV-Vis-Messung gezeigt. Es ist zu erkennen, dass im Verlauf der Reaktion die Abs₄₀₀ absinkt, während sich zeitgleich die bekannte LSPR bei etwa 500 nm entwickelt.

In Abbildung 5.20c ist schließlich der zeitliche Verlauf der Abs₄₀₀ während der GNP_{BH4}-Synthese zu sehen. Die Abs₄₀₀ ist zunächst deutlich erhöht, fällt allerdings

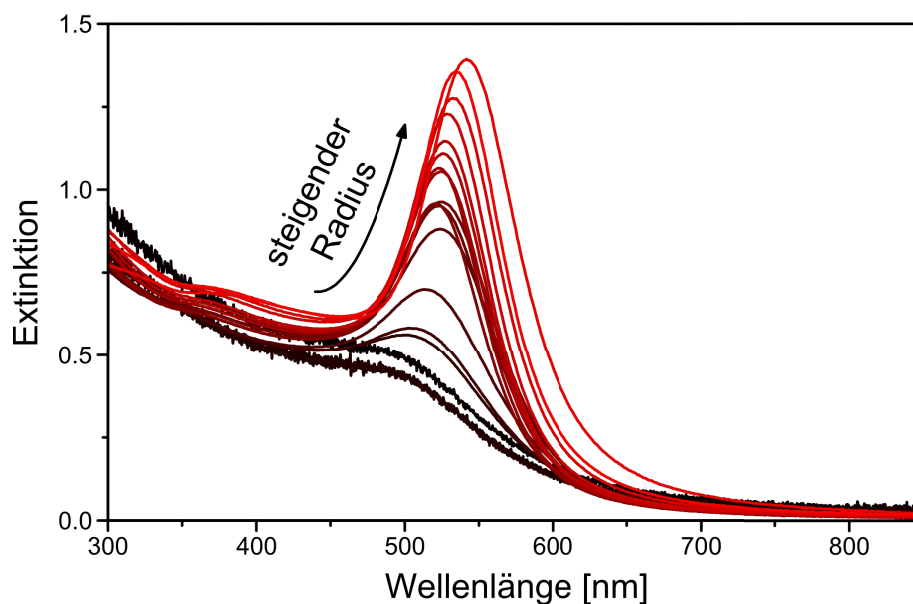


Abbildung 5.21: UV-Vis-Spektren verschiedener GNP-Lösungen, welche Abbildung 5.20d zugrunde liegen.

innerhalb der ersten 3 s um etwa 10 % auf einen konstanten Wert ab. Diese erhöhten Werte sind auf die Anwesenheit kleiner Au-Cluster zurückzuführen, welche zu Beginn der Reaktion im Reaktionsgemisch anwesend sind, in der Folge aber aufgrund von Koaleszenz aufgebraucht werden.^{214, 215} Eine detaillierte Diskussion zum Einfluss der Cluster findet sich in Abschnitt 5.3.3.

Abbildung 5.20d fasst den Einfluss des Partikelradius auf die Abs_{400} für alle hergestellten GNP zusammen. Die $Au(0)$ -Konzentration dieser Kolloide betrug dabei stets 0.25 mM. Es wird ersichtlich, dass die Abs_{400} stark größenabhängig ist. Hierzu sind vier Größenbereiche eingeteilt worden (I-IV). Der Bereich I umfasst GNP_{BH_4} mit Partikelradien kleiner 1.5 nm, welche mittels zeitaufgelöster UV-Vis-Spektroskopie untersucht wurden. Die Abs_{400} zeigt dabei einen Abfall von 0.6 zu einem konstanten Wert von 0.525. Wie erwähnt ist die erhöhte Abs_{400} mit dem Vorhandensein von Goldclustern mit Radien kleiner 1 nm zu erklären.

Im Größenbereich II sind die Abs_{400} finaler GNP_{BH_4} zusammengefasst. Hier ist ein leichter Anstieg der Abs_{400} auf etwa 0.55 zu beobachten. Dieser setzt sich über die Bereich für finale GNP_{cit} (III) und für GNP_{cit} aus der keimvermittelten Synthese (IV) fort. An dieser Stelle ist hervorzuheben, dass innerhalb dieser Partikelgrößenvariation eine maximale Abweichung der Abs_{400} von bis zu 27 % festgestellt werden konnte, was für viele andernorts geführte Diskussionen zu GNP eine durchaus relevante und interessante Größenordnung darstellt. Eine repräsentative Auswahl der zugrundeliegenden UV-Vis-Spektren findet sich schließlich in Abbildung 5.21.

Um sicherzustellen, dass die in Abbildung 5.20 gezeigten Unterschiede der Abs_{400} tatsächlich Folge einer Partikelradienveränderung und nicht der unterschiedlichen Stabilisierung mit Borat oder Citrat sind, wurde in einem zusätzlichen, simplen Experiment der Einfluss von $NaBH_4$ und Natriumcitrat auf die Abs_{400} untersucht. Hierfür wurden in synthesespezifischen Konzentrationen und gleichen Volumina Natriumcitrat-Lösungen zu GNP_{BH_4} beziehungsweise Natriumborat-Lösungen zu GNP_{cit}

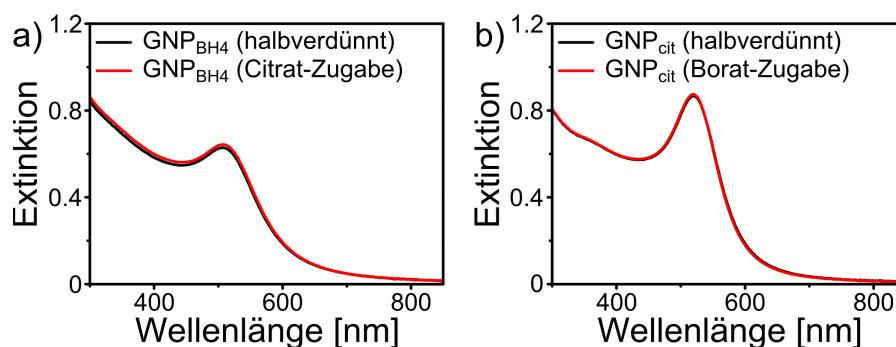


Abbildung 5.22: UV-Vis-spektroskopische Untersuchung der Zugabe von a) Natriumcitrat- zu GNP_{BH_4} -Lösungen und b) Natriumborat- zu GNP_{cit} -Lösungen.

gegeben. Als Referenz wurden die GNP_{BH_4} - und GNP_{cit} -Kolloide mit Wasser halbverdünnt. Die Natriumborat-Lösung wurde durch Alterung einer NaBH_4 -Lösung erhalten. Borat gilt zudem als wahrscheinlichster Stabilisator der NP, welche nach diesem Syntheschema hergestellt werden.¹⁵²

Sowohl Citrat als auch Borat gelten aufgrund ihrer lediglich elektrostatischen Wechselwirkung mit der Partikeloberfläche als schwach gebundene Liganden, welche vergleichsweise einfach gegen kovalent gebundene Stabilisatoren wie Phosphane oder Thiole ausgetauscht werden können.²¹⁶ Für Citrat wiederum wurde gezeigt, dass es in der Lage ist Dicarboxyaceton, einem Reaktionsteilnehmer in der TURKEVICH-Synthese, von GNP-Oberflächen zu verdrängen.²¹⁷ Zudem gilt Citrat als dominierender Stabilisator, wenn es bei der GNP-Synthese durch Reduktion mit NaBH_4 ebenfalls in der Lösung vorliegt.^{25, 217}

Die Unterschiede in den UV-Vis-Spektren sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Für die Citrat-Zugabe (Abb. 5.22a) lässt sich ein geringer Unterschied des Abs_{400} -Wertes von 2.6 % zur Referenz feststellen, vermutlich hervorgerufen durch die Verdrängung von Borat durch Citrat auf der GNP_{BH_4} -Oberfläche. Im Gegensatz dazu zeigt die Borat-Zugabe keine Veränderung im UV-Vis-Spektrum (Abs_{400} -Abweichung 0.3 %). In jedem Falle lässt sich festhalten, dass die starken Unterschiede, welche in Abbildung 5.20d gezeigt wurden, mit großer Sicherheit auf einen Radiuseinfluss zurückzuführen sind und Borat beziehungsweise Citrat nur sehr geringen Einfluss haben.

Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung mit sterischen Stabilisatoren

Sterische Stabilisatoren werden häufig zur Funktionalisierung von NP eingesetzt.^{218, 219} Dadurch kann die kolloidale Stabilität der Partikel und damit auch die Langzeitstabilität der NP-Lösung entscheidend erhöht werden. Der Einfluss der sterischen Stabilisatoren auf die Abs_{400} soll hinsichtlich der vier Gesichtspunkte (I) Art des Stabilisators, (II) dessen Molekulargewicht, (III) dessen Konzentration sowie (IV) des mittleren Radius des funktionalisierten Partikels untersucht werden.

Als sterische Stabilisatoren wurden die in der Kolloidchemie gängigen Polymere PVP mit verschiedenen Molekulargewichten (10, 40 und 58 kDa) sowie dem Blockcopolymer Pluronic F-127 (Plu F-127) verwendet. Wässrige Lösungen der Polymere

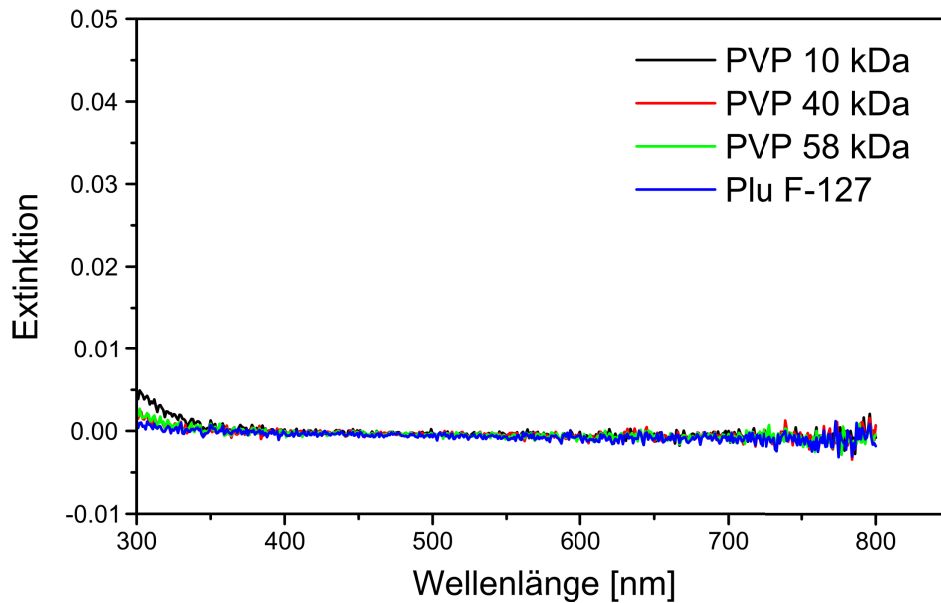


Abbildung 5.23: UV-Vis-Spektren wässriger Lösungen der Polymere PVP 10 kDa, PVP 40 kDa, PVP 58 kDa und Pluronic F-127.

in verschiedenen Konzentrationen wurden zu frisch hergestellten GNP-Lösungen mit unterschiedlichem mittlerem Partikelradius gegeben. Die verwendeten GNP-Lösungen sind die Proben r4–r7, r11, r13, und r16–r18 in Tabelle 5.5. Präparative Details zur Funktionalisierung mit sterischen Stabilisatoren finden sich in Abschnitt 4.1.12.

Um sicherzustellen, dass etwaige Veränderungen im UV-Vis-Spektrum nicht durch Eigenabsorption der Polymerlösungen hervorgerufen werden, wurden diese zunächst in reiner Form spektroskopisch vermessen (vgl. Abbildung 5.23). Es wird deutlich, dass im relevanten Bereich zwischen 300 und 800 nm kein messbarer Extinktionsbeitrag vorliegt.

Die Ergebnisse der UV-Vis-Messungen der GNP-Lösungen, welche mit sterischem Stabilisator versetzt wurden, sind in Abbildung 5.24a-d zusammengefasst. Beim Vergleich der Spektren vor und nach der Umfunktionalisierung ist zu erkennen, dass sich die Form des Spektrums nicht ändert. Allerdings ist für die Lage der LSPR eine leichte bathochrome Verschiebung um wenige Nanometer festzustellen. Diese ist auf die Veränderung des die NP umgebenden Dielektrikums zurückzuführen.²²⁰

Die Abs_{400} wiederum wird stark beeinflusst. Für beide GNP-Sorten und auch für alle eingesetzten Stabilisatoren ist ein deutlicher Anstieg der Abs_{400} zu verzeichnen. Dies wird noch einmal in Abbildung 5.24e gezeigt. Die Abs_{400} steigt unter dem Einfluss sterischer Stabilisatoren im Vergleich zur Referenzprobe (rein halbverdünnt) deutlich an. Dieser Anstieg ist für die kleineren GNP_{BH4} noch drastischer als für GNP_{cit} . Hierbei scheint demnach die Größe des GNP eine Rolle zu spielen. Zudem ist vor allem für die GNP_{BH4} zu erkennen, dass der Anstieg der Abs_{400} beim Einsatz von Pluronic F-127 geringer ist als für die PVP-Spezies. Vergleicht man schließlich die drei eingesetzten PVP-Spezies untereinander, so lässt sich feststellen, dass das Molekulargewicht des Polymers keinen erkennbaren Einfluss nimmt.

Die Veränderung der Abs_{400} in Abhängigkeit vom Partikelradius wird im Detail in Abbildung 5.24f beispielhaft für eine PVP-Spezies (40 kDa) sowie für Pluronic

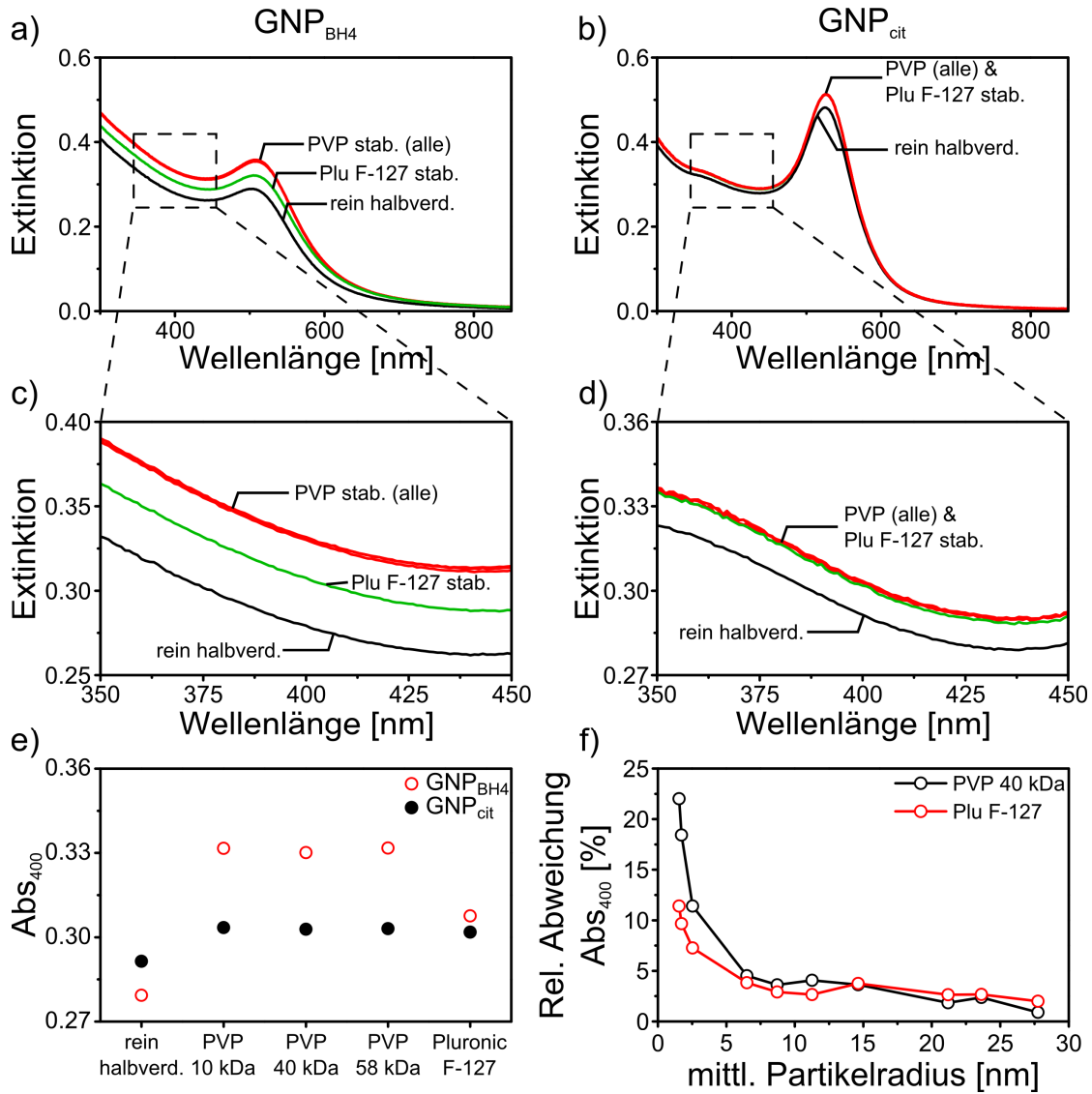


Abbildung 5.24: UV-Vis-Spektren von a) GNP_{BH4} und b) GNP_{cit} vor und nach der Funktionalisierung mit sterischen Stabilisatoren. c) und d) Die gleichen Spektren vergrößert dargestellt. e) Vergleich der Abs₄₀₀-Werte reiner halbverdünnter GNP-Lösungen mit denen von GNP-Lösungen nach sterischer Funktionalisierung. f) Die daraus resultierende relative Abweichung der Abs₄₀₀ in Abhängigkeit von der Partikelgröße.

F-127 verdeutlicht. Maßgeblich ist dabei die relative Abweichung der Abs_{400} der funktionalisierten GNP zu jener der Referenzprobe. Diese Abweichung steigt, wie bereits erwähnt, mit sinkendem Partikelradius drastisch. Während sie für GNP_{cit} im Bereich von 1 bis 6 % liegt, kann sie für GNP_{BH4} Werte über 20 % erreichen.

In Kombination zu den spektroskopischen Untersuchungen wurden von allen funktionalisierten GNP-Proben SAXS-Messungen durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass die mittleren Radien der GNP infolge der Funktionalisierung keine signifikante Veränderung erfahren. Das heißt also, dass kolloidale Effekte wie Aggregation oder Wachstum der GNP ausgeschlossen werden können und die beobachteten spektroskopischen Veränderungen hauptsächlich durch die Wechselwirkung der sterischen Stabilisatoren mit den GNP hervorgerufen werden. Eine Zusammenstellung der spektroskopischen und SAXS-Daten inklusive der ermittelten Extinktionskoeffizienten aller funktionalisierten Proben findet sich im Anhang in Tabelle 7.1. In dieser wird auch ersichtlich, dass die Konzentration der zugegebenen Polymerlösung im Gegensatz zum Molekulargewicht des Polymers durchaus einen Einfluss auf die Abs_{400} hat. Die relative Abweichung der Abs_{400} verzeichnet einen leichten Anstieg bei steigender Polymerkonzentration.

Die beschriebenen Ergebnisse können in folgender modellhafter Vorstellung zusammengefasst werden. Die sterischen Stabilisatoren bilden nach ihrer Zugabe zum Goldkolloid eine dichte Hülle um die GNP. Dabei scheint die Größe des Polymers keinen Einfluss zu haben, es kommt lediglich auf die Menge an Polymer an, ausgedrückt durch die Massenkonzentration. Durch Ausbildung der Polymerhülle kommt es zu elektronischen Wechselwirkungen mit dem Goldkern, wodurch die Abs_{400} merklich erhöht wird. Dies ist unerwartet, da zwischen den verwendeten Polymeren und den GNP lediglich elektrostatische Wechselwirkungen auftreten. Zudem ist die Wechselwirkung mit dem elektronischen System für kleinere GNP_{BH4} merklich größer. Etwaige Gegenargumente, dass dieser Effekt auf die veränderte Oberflächenchemie und einem anderen pH-Wert der GNP_{BH4} -Lösung im Vergleich zu den GNP_{cit} zurückzuführen ist, können anhand Abbildung 5.24f entkräftet werden. Bereits zwischen den standardmäßig hergestellten GNP_{cit} (Radien um 10 nm) und den GNP_{cit} aus der Keimwachstumsmethode (Radien größer 20 nm) ist der beschriebene Radieneinfluss auf die Abs_{400} , wenn auch in geringem Maße, erkennbar. In welcher Form schließlich die sterischen Stabilisatoren mit dem elektronischen System der GNP wechselwirken und warum sich diese Wechselwirkung mit sinkender Größe verstärkt, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden, sondern muss Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung mit Thiolen und dem Transfer in organische Lösungsmittel

Eine weitere Möglichkeit der Stabilisierung von GNP ist die Verwendung kleiner Moleküle, welche kovalent auf der Goldoberfläche gebunden werden können. Thiole gehören hierbei zu einer der am intensivsten untersuchten Molekülklassen. Grundlegend für Thiole ist zumeist die Deprotonierung unter Ausbildung von Thiolaten, welche dann auf der Goldoberfläche eine starke Au-S-Bindung ausbilden können. Zur Stabilisierung von GNP mit Thiolen gibt es bereits umfangreiche Studien.^{37,178,216}

Die Funktionalisierung mit Thiolen kann in verschiedenen Lösungsmitteln erfol-

GNP _{BH4} -Probe	Abs ₄₀₀	rel. Abweichung	mittl. Radius [nm] (Polydispersität)
frisch hergestellt	0.559	-	1.5 (20 %)
MSA-stabilisiert	0.622	11.4 %	1.5 (20 %)
DT in Toluol	0.653	16.9 %	2.7 (10 %)

Tabelle 5.6: Abs₄₀₀-Werte von frisch hergestellten und Thiol-funktionalisierten GNP_{BH4}, die daraus resultierenden relativen Abweichungen sowie die mittleren Partikelradien inklusive Polydispersitäten ermittelt aus SAXS-Messungen.

gen, abhängig von der chemischen Struktur der Schwefelverbindung. So können wasserlösliche, Thiol-stabilisierte GNP durch die Verwendung kurzkettiger, polarer Thiole hergestellt werden. Die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln kann durch langkettige Alkanthiole erreicht werden.

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Thiol-Funktionalisierung auf die Abs₄₀₀ der GNP in Wasser und in organischen Lösungsmitteln beschrieben werden. Hierfür werden standardmäßig hergestellte GNP_{BH4}, MSA-funktionalisierte GNP_{BH4} und mit DT stabilisierte GNP_{BH4} spektroskopisch verglichen. Wasserlösliche, Thiol-funktionalisierte GNP konnten durch die Zugabe einer wässrigen MSA-Lösung zu frisch synthetisierten GNP_{BH4} hergestellt werden.^{127,144} Der Transfer von GNP_{BH4} in die organische Phase erfolgte durch eine simple Extraktionsmethode unter Verwendung einer Lösung von DT in Toluol. Experimentelle Details zu den Thiol-Funktionalisierungs- und Phasentransferexperimenten finden sich in Abschnitt 4.1.13. Der Nachweis des vollständigen Transfers der GNP_{BH4} von der wässrigen zur Toluolphase (T2) erfolgte durch UV-Vis-Messung der zugehörigen, entfärbten Wasserphase (W2). Das zugehörige Spektrum in Abbildung 5.25 (Wasser_{DT}) zeigt dementsprechend keine erkennbare Extinktion. Zudem wurde auch keine Aggregation von GNP an Phasengrenze oder Gefäßwand beobachtet (vgl. Abbildung 5.25 Einfügung).

Die UV-Vis-Spektren der frisch hergestellten GNP_{BH4}, der MSA-funktionalisierten GNP_{BH4} in Wasser sowie der DT-funktionalisierten GNP_{BH4} in Toluol sind ebenfalls in Abbildung 5.25 dargestellt. Die zugehörigen Abs₄₀₀-Werte sowie die daraus resultierenden Abweichungen zur GNP_{BH4}-Ausgangslösung finden sich in Tabelle 5.6. Aus präparativen Gründen halbierte sich die Au(0)-Konzentration in der MSA-funktionalisierten GNP_{BH4}-Lösung, das dargestellte Spektrum in Abbildung 5.25 sowie der daraus resultierende Abs₄₀₀-Wert wurden daher verdoppelt. Ebenfalls in Tabelle 5.6 sind die mittleren Radien der GNP inklusive ihrer Polydispersitäten aus SAXS-Untersuchungen zusammengefasst.

Wie in Abbildung 5.25 erkennbar, bewirkt die Funktionalisierung von GNP mit Thiolen eine deutliche Veränderung des UV-Vis-Spektrums. Über den gesamten gemessenen Spektralbereich ist die Extinktion im Vergleich zur GNP_{BH4}-Ausgangslösung erhöht. Zudem wird die LSPR verbreitert, gedämpft und leicht bathochrom verschoben. Diese Beobachtungen wurden bereits in der Literatur beschrieben und sind die Folge einer signifikanten Verringerung der Valenzelektronendichte des GNP durch den Einfluss des kovalent gebundenen Thiols (vgl. Gleichung 3.4).¹⁹⁰

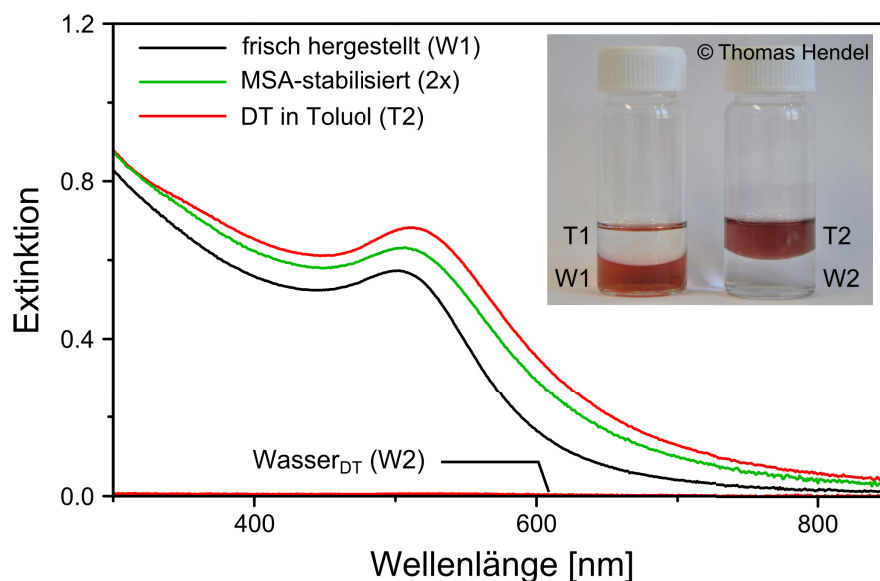


Abbildung 5.25: UV-Vis-Spektren frisch hergestellter und Thiol-funktionalisierter GNP_{BH_4} . Zur besseren Vergleichbarkeit wurde das Spektrum der MSA-funktionalisierten GNP_{BH_4} verdoppelt. Die Wasserphase nach Extraktion mit DT in Toluol zeigt keine Extinktion ($\text{Wasser}_{\text{DT}}$). Einfügung: Eine DT-haltige Toluolphase (T1) wird zu einer GNP_{BH_4} -Lösung gegeben (W1) gegeben. Nach der Extraktion sind die GNP_{BH_4} in die Toluolphase übergegangen (T2) und die Wasserphase (W2) wurde komplett entfärbt.

Die Abs_{400} erhöht sich ebenfalls merklich, beträgt für MSA-stabilisierte GNP 11.4 % und für DT-stabilisierte GNP 16.9 % (vgl. Tabelle 5.6). Diese Erhöhung kann durch die Veränderung in der Bandstruktur des Partikels hervorgerufen werden. Zudem besteht die Möglichkeit, dass die Verbreiterung der LSPR auch zu einer anteiligen Erhöhung der Abs_{400} führt. Eine Erhöhung allein durch einen veränderten Partikelradius kann hingegen ausgeschlossen werden. Die mittleren Radien nach MSA-Stabilisierung bleiben nahezu gleich und zeigen infolge des Phasentransfers mit DT nur eine leichte Vergrößerung, welche wie in Abbildung 5.20d aufgeführt, nicht ausschließlich für den drastischen Anstieg der Abs_{400} verantwortlich sein kann.

Die Ergebnisse der Thiol-Funktionalisierung zeigen, dass kovalent gebundene Moleküle das UV-Vis-Spektrum eines GNP und vor allem auch dessen Abs_{400} stark beeinflussen können. Vor allem wird anhand der Ergebnisse deutlich, dass die Einflüsse der Oberflächenfunktionalisierung mit verschiedenen Molekülen nicht verallgemeinert zusammengefasst werden können, sondern häufig einer separaten Untersuchung bedürfen.

Einfluss von HAuCl_4 -Zugabe auf die Abs_{400}

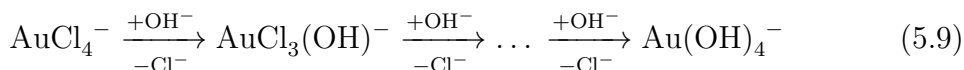
In den vorhergehenden Abschnitten wurde das Verhalten und die Beeinflussung der Abs_{400} nur für finale Lösungen, in denen der Goldpräkursor vollständig reduziert wurde, beschrieben. Dabei wurde die Verwendung der Abs_{400} als Maß für die $\text{Au}(0)$ -Konzentration in Abwesenheit anderer ionischer Goldspezies betrachtet. Im folgen-

den Abschnitt soll die Abs_{400} der in Goldpräkursoren üblichen Metallkomplexe sowie der Einfluss auf die optischen Eigenschaften der GNP diskutiert werden.

$HAuCl_4$ stellt den für GNP-Synthesen im wässrigen Medium gebräuchlichsten Metallpräkursor dar. Dessen Absorptionsverhalten sowie seine Wechselwirkung mit GNP in kolloidalen Lösungen stellt einen ebenso interessanten wie komplexen Forschungsaspekt dar. Untersuchungen hierzu können helfen, Präkursor-Reduktionsprozesse und damit verbunden Bildungs- und Wachstumsmechanismen von GNP zu verstehen.

Eine wässrige Lösung von $HAuCl_4$ besitzt eine gelbe Färbung infolge der UV-Vis-Absorption der in der Lösung vorhandenen Goldkomplexe der Form $AuCl_{4-x}(OH)_x^-$. Diese UV-Vis-Absorption besitzt bei einer Wellenlänge von 400 nm auch einen spektralen Anteil und ist somit für die Abs_{400} -Diskussion relevant. UV-Vis-Spektren von wässrigen $HAuCl_4$ -Lösungen unterschiedlicher Konzentration sind in Abbildung 5.26a dargestellt. Wie zu erwarten steigt die Abs_{400} mit steigender $HAuCl_4$ -Konzentration.

In wässriger Lösung ist darüber hinaus das chemische Gleichgewicht der verschiedenen $AuCl_{4-x}(OH)_x^-$ -Komplexe stark pH-abhängig. Zudem reagiert $HAuCl_4$ sauer und verringert somit mit steigender Konzentration den pH-Wert. Mit steigendem pH-Wert werden die Chlorid-Ionen schrittweise gegen Hydroxy-Ionen ausgetauscht (vgl. Gleichung 5.9). Im Vergleich zu $AuCl_4^-$ zeigen die Hydroxy-Ionen-enthaltenden Komplexe eine geringere Abs_{400} .²²¹ Als Faustregel gilt, dass die Abs_{400} der Goldkomplexlösungen mit steigendem pH-Wert abnimmt, da auch der Anteil der absorbierenden Spezies $AuCl_4^-$ geringer wird.



Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.26b in Form einer simplen Verdünnungsreihe mit Wasser verdeutlicht. Im Bereich hoher Komplexkonzentrationen (1–10 mM) liegt der pH-Wert zwischen 2 und 3, wodurch nahezu ausschließlich $AuCl_4^-$ im Gleichgewicht vorliegt. Entsprechend verhält sich die Abs_{400} linear zur Komplexkonzentration. Interessant ist die Entwicklung bei Komplexkonzentrationen kleiner 1 mM, welche auch für die meisten GNP-Synthesen relevant sind. Hier steigt der pH-Wert über 3, wodurch andere Goldkomplexe, in diesem pH-Bereich vornehmlich $AuCl(OH)_3^-$, das Gleichgewicht beeinflussen. Daraus resultiert ein nichtlinearer Abfall der Abs_{400} mit abnehmender Komplexkonzentration (vgl. Abbildung 5.26b Einfügung).

Neben diesem nichtlinearen Absorptionseffekt fällt auf, dass sich das Absorptionsvermögen von $AuCl_4^-$ und elementarem Gold in GNP signifikant unterscheidet. Bei einer angenommenen Gold-Konzentration von 0.25 mM besitzt eine GNP-Lösung eine Extinktion von etwa 0.55, während die Extinktion der entsprechenden $HAuCl_4$ -Lösung nur etwa 0.02 beträgt. Die molaren Extinktionskoeffizienten von $Au(0)$ und den Goldkomplexen $AuCl_{4-x}(OH)_x^-$ unterscheiden sich also in mehr als einer Zehnerpotenz. Dies kann als eine erste grobe Abschätzung gedeutet werden, in welcher Größenordnung das Vorhandensein von $Au(III)$ -Spezies die Absorption der GNP beeinflusst.

Um diese Effekte konkret zu untersuchen, wurden im Folgenden $HAuCl_4$ -Lösungen zu frisch hergestellten GNP-Lösungen gegeben. Diese Experimente wurden in

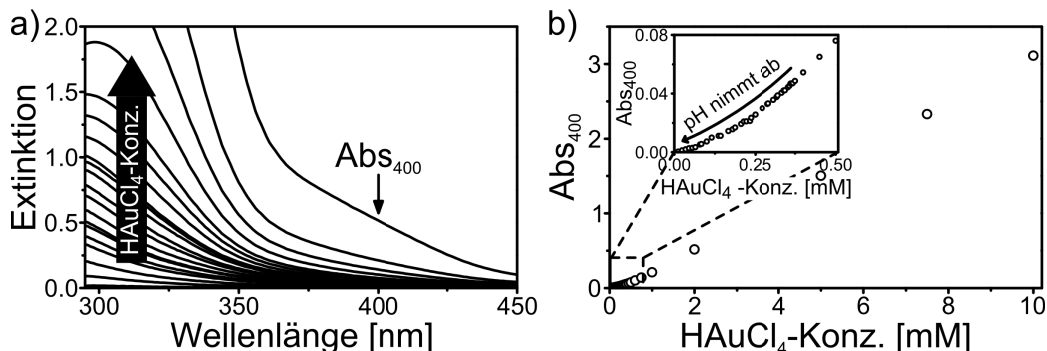


Abbildung 5.26: a) UV-Vis-Spektren von HAuCl_4 -Lösungen, deren steigende Konzentrationen auch für ein Steigen der Abs_{400} sorgt. b) Abhängigkeit der Abs_{400} von der HAuCl_4 -Konzentration. Einfügung: Im niedrigen Konzentrationsbereich kleiner 0.5 mM bewirkt der Einfluss der pH-Wertes einen nichtlinearen Zusammenhang.

Form einer schrittweisen Verdünnung durchgeführt und entsprechen in ihrer Vorgehensweise der zuvor in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen Verdünnung mit Wasser. Analog wurden GNP_{BH_4} - und GNP_{cit} -Lösungen mit einer $\text{Au}(0)$ -Konzentration von 0.5 mM verwendet, da somit ein großer Konzentrationsbereich abgedeckt werden kann und die Vergleichbarkeit mit der Wasserverdünnung begünstigt wird. Verdünnt wird mit einer 0.5 mM HAuCl_4 -Lösung, wodurch die Gesamtgoldkonzentration zu jedem Zeitpunkt konstant 0.5 mM beträgt. Details zur HAuCl_4 -Verdünnung finden sich in Abschnitt 4.1.10.

Die UV-Vis-Spektren der GNP_{BH_4} (Abbildung 5.27a) und GNP_{cit} (Abbildung 5.27b) zeigen infolge der HAuCl_4 -Zugabe eine deutliche Veränderung. In beiden Fällen wird die LSPR deutlich bathochrom verschoben (ca. 25 nm für GNP_{BH_4} und ca. 10 nm für GNP_{cit}), gedämpft und verbreitert. Diese Veränderung der Spektren wird nicht durch Aggregation oder ein signifikantes Wachstum der Partikel hervorgerufen. In der Literatur wurde bereits anhand von SAXS-Untersuchungen gezeigt, dass der mittlere Partikelradius bei Zugabe von HAuCl_4 -Lösung zum Goldkolloid unverändert bleibt.¹⁴⁹ Stattdessen wird davon ausgegangen, dass sich die Goldionen in der das GNP-umgebenden elektrochemischen Doppelschicht anlagern und dadurch die deutliche bathochrome Verschiebung hervorrufen.²⁴ Dies erklärt auch die beobachtete farbliche Veränderung während der TURKEVICH-Synthese (vgl. Abschnitt 4.1.9). Solange noch Goldpräkursor im Synthesegemisch unumgesetzt vorhanden ist, lagert sich dieser in der Umgebung der im Wachstum befindlichen GNP_{cit} an. Die dadurch hervorgerufene Violett-färbung wird erst nach vollständiger Reduktion des Goldpräkursors zu einer tief weinroten Färbung (hypsochrome Verschiebung) verändert.

Die Veränderung der Abs_{400} infolge der HAuCl_4 -Zugabe ist in Abbildung 5.27c für GNP_{BH_4} und Abbildung 5.27d für GNP_{cit} gezeigt. Die Zugabemenge an HAuCl_4 -Lösung wird quantifiziert durch die daraus resultierende Verdünnung der GNP-Lösung, dargestellt auf der x-Achse durch den Stoffmengenanteil von elementarem Gold. Dieser lässt sich leicht aus eingesetztem und zugegebenem Volumen berechnen, da beide Lösungen eine Goldkonzentration von 0.5 mM aufweisen. Bei einem Stoffmengenanteil von 0.5 liegen also je 0.25 mM $\text{Au}(0)$ und Au(III) nebeneinan-

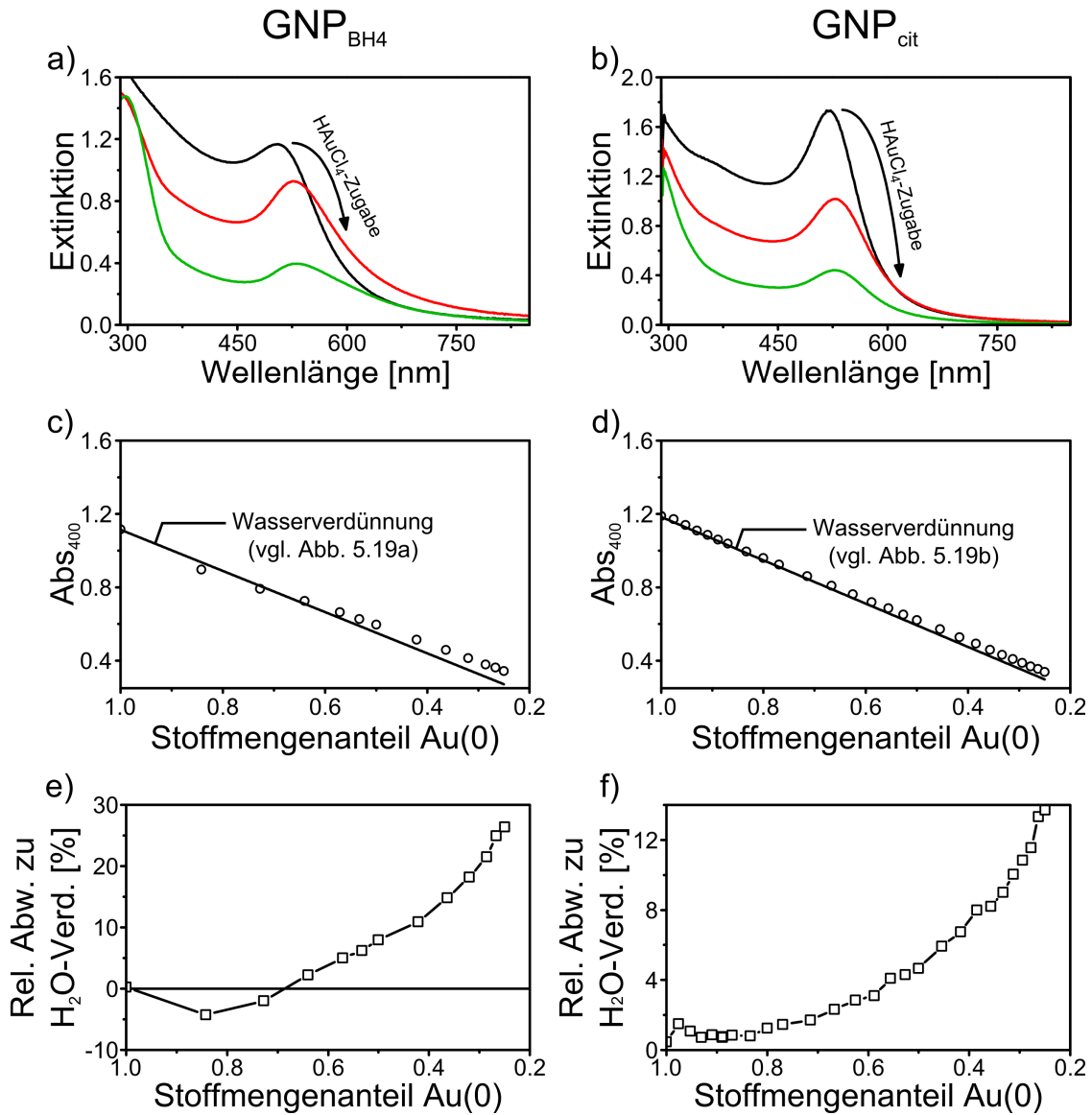


Abbildung 5.27: Veränderung der UV-Spektren von a) GNP_{BH_4} und b) GNP_{cit} infolge der Zugabe von HAuCl_4 -Lösung. Die Veränderung der Abs_{400} -Werte (offene Kreise) für c) GNP_{BH_4} und d) GNP_{cit} infolge der HAuCl_4 -Zugabe im Vergleich zur entsprechenden jeweiligen Wasserverdünnung (gerade Linie, vgl. Abbildung 5.19). Die relative Abweichung der Abs_{400} -Werte der e) GNP_{BH_4} - und f) GNP_{cit} -Lösung in Abhängigkeit von der Zugabemenge an HAuCl_4 -Lösung.

der in der Lösung vor. Gewissermaßen simuliert dieses sich gegenseitig bedingende Verhältnis die Konzentrationsverhältnisse während einer GNP-Synthese. Auch hier ist die Goldgesamtkonzentration konstant und $\text{Au}(0)$ entsteht in gleichem Maße wie $\text{Au}(\text{III})$ verbraucht wird.

Die Abs_{400} -Messwerte infolge der jeweiligen HAuCl_4 -Zugabe sind durch Kreise dargestellt. Als Referenz wird die Verdünnung der GNP-Lösungen mit Wasser verwendet (vgl. Abschnitt 5.3.1 und Abbildung 5.19), welche durch die abgebildete Regressionsgerade repräsentiert wird. Die Abs_{400} -Werte zeigen erwartungsgemäß und ähnlich der Regressionsgeraden mit zunehmender Verdünnung eine abfallende Tendenz. Dennoch sind zwischen den Messpunkten und der Geraden signifikante Abweichungen zu beobachten.

Diese relativen Abweichungen von der Wasserverdünnung sind in Abbildung 5.27e für GNP_{BH_4} und 5.27f für GNP_{cit} dargestellt. Für beide GNP-Sorten steigt die Abweichung mit fortlaufender Verdünnung exponentiell an und erreicht Werte von 26 % (GNP_{BH_4}) beziehungsweise 13 % (GNP_{cit}). Verantwortlich hierfür ist der mit zunehmender HAuCl_4 -Verdünnung zunehmende spektrale Anteil des Goldpräkursor bei 400 nm entsprechend Abbildung 5.26a. Bekräftigt wird diese These darüberhinaus durch das Auftreten einer Absorptionsbande bei etwa 295 nm, welche charakteristisch für den HAuCl_4 -Komplex ist.²²¹ Die ermittelte höhere relative Abweichung bei den GNP_{BH_4} ist mit dem schnelleren Absinken des pH-Wertes infolge der HAuCl_4 -Zugabe zu erklären. Dadurch liegt im zuvor beschriebenen pH-Wert-abhängigen Komplexgleichgewicht (vgl. Gleichung 5.9) vermehrt der AuCl_4^- -Komplex vor, welcher hauptverantwortlich für eine Absorption bei 400 nm ist. Im Gegensatz dazu wirkt das in GNP_{cit} -Lösungen befindliche Citrat als Puffer und verhindert somit lange Zeit ein drastisches Absinken des pH-Wertes. Die für einzelne Zugabestufen gemessenen pH-Werte unterstützen diese Interpretation. Diese sowie Abs_{400} -Messwerte für die hergestellten Verdünnungsreihen finden sich im Anhang in den Tabellen 7.2 (GNP_{BH_4}) und 7.3 (GNP_{cit}). Apparative Details zur pH-Wert-Bestimmung finden sich in Abschnitt 4.2.10.

Durch die Diskussion der berechneten relativen Abweichungen der Abs_{400} -Werte soll ein Eindruck vermittelt werden, welcher Fehler bei der Verwendung der Abs_{400} zur Goldkonzentrationsbestimmung in Anwesenheit von HAuCl_4 auftritt. Dem Trend der Messwerte folgend kann dieser Fehler bei noch größerer Verdünnung natürlich noch weiter anwachsen. Bezogen auf die zuvor beschriebene Vergleichbarkeit mit einer Kolloidsynthese wird deutlich, dass für eine exakte *in-situ*-Konzentrationsbestimmung die Extinktionskoeffizienten gesondert bestimmt werden müssen und diese nicht allein von der GNP-Größe abhängen.

Zwei weitere Aspekte lassen sich in den Abbildungen 5.27e und f erkennen. Für beide Partikelsorten zeigen geringe Zugabemengen an HAuCl_4 -Lösung (Stoffmengenanteil $\text{Au}(0) > 0.8$) zunächst eine Verringerung der Abs_{400} , welche im Falle der GNP_{BH_4} sogar zu einer negativen Abweichung von der Wasser-Referenz führt. Eine Erklärung hierfür könnte die bathochrome Verschiebung der LSPR liefern. Deren spektraler Anteil an der Abs_{400} der GNP wird durch die Rotverschiebung gemindert. Da pH-Wert-bedingt und aufgrund der geringen Zugabemenge AuCl_4^- -Komplexe an diesem Punkt noch keine signifikante Absorption zeigen, kommt es zunächst zur beobachteten Verringerung der Abs_{400} .

Bei GNP_{cit} (vgl. Abbildung 5.27f) ist diese Verringerung der Abs_{400} ebenfalls zu beobachten, allerdings begleitet von einem weiteren Effekt, welcher beim ersten Zugabeschritt von HAuCl_4 -Lösung sichtbar wird. Hier erfolgt ein sprunghafter Anstieg der Abs_{400} . Die Vermutung, dass es zunächst zu einem geringfügigen Wachstumsschritt der GNP_{cit} kommt, konnte durch ein die HAuCl_4 -Zugabe einbeziehendes SAXS-Experiment bestätigt werden. Sowohl der bestimmte mittlere Partikelradius (von ursprünglich 5.3 auf 5.5 nm) als auch die relative Volumenfraktion an elementarem Gold (ausgehend von normierten 100 % auf ca. 105 %) zeigen eine Vergrößerung. Weitere Zugabe an HAuCl_4 -Lösung hatte aber keinen weiteren Einfluss auf die Größe der GNP_{cit} und die $\text{Au}(0)$ -Volumenfraktion. In der Literatur wurde hierzu gezeigt, dass die TURKEVICH-Synthese bei Raumtemperatur nur sehr langsam vonstatten geht (Reaktionszeit größer 24 h).²²² Da sowohl die UV-Vis- als auch die SAXS-Messung innerhalb von maximal 5 min nach der HAuCl_4 -Zugabe erfolgte, liegt hier die Vermutung nahe, dass sich auf der GNP_{cit} -Oberfläche noch von der Partikelsynthese stammende, aktivierte Reduktionsmittel wie Citrat oder Dicarboxyaceton²²³ befinden, welche in der Lage sind, eine geringe Menge an HAuCl_4 zu reduzieren.

5.3.3 Bewertung der Abs_{400} -Verwendung als Methode zur Goldkonzentrationsbestimmung

Wie in Abschnitt 5.3 beschrieben befindet sich die Abs_{400} von GNP-Lösungen spektral zwischen zwei charakteristischen Absorptionsbereichen. Oberhalb 400 nm wird die Absorption vornehmlich durch die LSPR der GNP beeinflusst, unterhalb 400 nm tritt zunehmend der Einfluss organischer Substanzen in den Vordergrund. Bei einer Wellenlänge von 400 nm hingegen wird die Absorption durch Interbandübergänge mit einem Energiebetrag von 3.1 eV hervorgerufen, wodurch bei dieser Wellenlänge eine Bestimmung der $\text{Au}(0)$ -Konzentration aus den spektroskopischen Daten prinzipiell möglich ist.

Das Auftreten von Interbandübergängen ist ein charakteristisches Merkmal für NP mit Bandstruktur. Tatsächlich besitzen nur die Metalle Gold und Kupfer Interbandübergänge im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums mit unverändertem \mathbf{k} -Vektor, das heißt einer hohen Übergangswahrscheinlichkeit. Aus diesem Grund sind dies auch die beiden einzigen Metalle mit einer für das menschliche Auge sichtbaren, spezifischen Farbe.^{208, 224–227}

In den vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, dass die Abs_{400} prinzipiell zur Bestimmung von $\text{Au}(0)$ -Konzentrationen von GNP geeignet ist, allerdings durch eine Vielzahl verschiedener Parameter wie Partikelgröße oder Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst werden kann. Es ist hierbei keine Überraschung, dass sich Bandstruktur und Übergangswahrscheinlichkeit für GNP mit Radien unter 30 nm verändern, wodurch die in Abbildung 5.20d gezeigte Größenabhängigkeit der Abs_{400} zustande kommt. Für GNP mit Radien von 1 nm oder kleiner lässt sich diese Tendenz nicht auf triviale Weise fortführen. Grund hierfür ist das allmähliche Einsetzen des Metall-Isolator-Übergangs. Der metallische Zustand wird dabei dadurch beschrieben, dass im Metallpartikel eine Bandstruktur ausgebildet ist und die Valenzelektronen durch das Modell des Elektronengases beschrieben werden können. GNP kleiner 1 nm, sogenannte Goldcluster, besitzen eine eher molekülähnliche Struktur, wodurch ih-

re Abs_{400} nicht Interbandübergängen zugerechnet werden kann. Eine genaue Angabe der Clustergröße, bei welcher der Metall-Isolator-Übergang erfolgt, lässt sich für nanoskalige Objekte kaum treffen. Problem ist hierbei, dass das üblicherweise verwendete Kriterium der Metallizität - in einem makroskopischen Festkörper die Fähigkeit, beim Anlegen eines unendlich schwachen, statischen elektrischen Feldes bei 0 K elektrische Ladungen zu transportieren - für Cluster nicht verwendet werden kann.²²⁸

Im Gegensatz dazu wurden UV-Vis-spektroskopische Daten von molekulartigen Metallclustern von LECOULTRE *et al.* bereits umfangreich dokumentiert. Dabei ist es gelungen, die UV-Vis-Absorption von Edelmetallclustern größenselektiv und vom einzelnen Atom beginnend durch Messung in einer Edelgasmatrix bei tiefen Temperaturen zu bestimmen.^{229–231} Wie erwartet, zeigt das Goldatom im sichtbaren Bereich des Spektrums, also auch bei 3.1 eV (400 nm) keine Absorption.²²⁹ Die Absorption mit dem niedrigsten Energiebetrag erfolgt erst bei 5.5 eV (ca. 225 nm). Cluster aus mehreren Atomen ($\text{Au}_{n=2-9}$) wiederum zeigen zwar Absorptionen bei 3.1 eV, allerdings ist diese für jeden einzelnen Cluster verschieden und ohne Regelmäßigkeit.

Diese Arbeiten machen deutlich, dass die UV-Vis-Absorption von Goldclustern nicht für eine verlässliche Bestimmung der Au(0)-Konzentration herangezogen werden kann. Demzufolge ist auch die Goldkonzentration von GNP-Lösungen, welche höhere Clusteranteile aufweisen, beispielsweise aufgrund der intrinsischen Partikelgrößenverteilung, nicht anhand der Abs_{400} bestimmbar. Die deutlichen Unterschiede der Abs_{400} -Messwerte der GNP_{BH4} mit Radien kleiner 1 nm und der finalen GNP_{BH4} mit Radien von etwa 1.5 nm (vgl. Abbildung 5.20c und d) sind sehr wahrscheinlich auf dieses abweichende Absorptionsverhalten der während der Synthese anwesenden Goldcluster zurückzuführen.

Weiterhin wurde gezeigt, dass neben der Partikelgröße auch die chemische Beschaffenheit der Partikeloberfläche einen starken Einfluss auf Bandstruktur und Interbandübergangswahrscheinlichkeit und damit in letzter Konsequenz auch auf die Abs_{400} ausübt. Sowohl durch Verwendung von sterischen Stabilisatoren wie PVP oder Pluronic F-127 als auch durch kovalent gebundene Liganden wie Thiole zeigten die gemessenen Abs_{400} -Werte starke Abweichungen von der Referenz. Zudem verursacht die Verwendung der genannten Liganden sowie anderer Lösungsmittel als Wasser eine Veränderung der Dielektrizität des umgebenden Mediums. Es ist bekannt, dass dadurch auch die LSPR in Form, Lage und Intensität beeinflusst wird.^{37,186,220} Etwaige spektrale Anteile der LSPR an der Abs_{400} der GNP würden hierdurch ebenfalls verändert.

Trotz einer Vielzahl unterschiedlicher Einflüsse lässt sich die Au(0)-Konzentration für GNP-Lösungen mit vergleichbarer Partikelgröße und synthetischer Vorgehensweise beziehungsweise Oberflächenchemie mithilfe der Abs_{400} durchaus genau und reproduzierbar bestimmen. In Abbildung 5.28 sind die Ergebnisse der Ermittlung von Messabweichung und Nachweisgrenze für die Abs_{400} -Verwendung dargestellt. Praktische Details zu diesen Experimenten finden sich in Abschnitt 4.1.14.

Abbildung 5.28a zeigt die Ergebnisse der Bestimmung der Messabweichung. Die nacheinander vermessenen UV-Vis-Spektren einer GNP_{cit} -Lösung zeigen untereinander keinen sichtbaren Unterschied. In der Einfügung von Abbildung 5.28a ist der

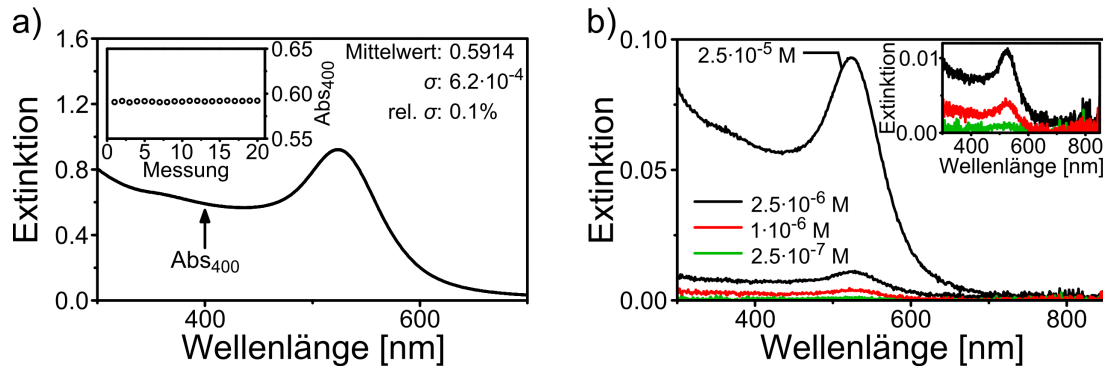


Abbildung 5.28: a) 20 übereinandergelegte UV-Vis-Spektren einer GNP_{cit} -Lösung (0.25 mM). Einfügung: Die daraus resultierenden Abs_{400} -Werte jeder Messung ergeben den angegebenen Mittelwert sowie die dazugehörige Standardabweichung und relative Standardabweichung. b) UV-Vis-Spektren einer GNP_{cit} -Lösung infolge der schrittweisen Verdünnung mit Wasser. Einfügung: Die Spektren bei niedriger $\text{Au}(0)$ -Konzentration wurden vergrößert dargestellt. Die rote Linie stellt dabei die Nachweisgrenze dar, gemessene Spektren bei noch niedrigerer Konzentration (grüne Linie) geben keine verwertbaren Informationen mehr.

Abs_{400} -Wert jeder Messung aufgetragen. Auch hier zeigt sich ein konstanter Wert und damit die hohe Präzision der Messmethode. Zudem sind Standardabweichung (σ) sowie relative Standardabweichung (rel. σ) angegeben. Letztere gilt als Maß für die Messabweichung der Methode und beträgt in diesem Extinktionsbereich etwa 0.1 %.

Die Nachweisgrenze wurde anhand einer sukzessiven Verdünnung einer GNP_{cit} -Lösung (0.25 mM) mit Wasser bestimmt (Abbildung 5.28b). Die niedrigeren Verdünnungen sind zur besseren Anschaulichkeit noch einmal in der Einfügung von Abbildung 5.28b vergrößert dargestellt. Bei einer $\text{Au}(0)$ -Konzentration von $1 \cdot 10^{-7}$ M (rote Linie) kann noch immer eine verlässliche Bestimmung der Abs_{400} erfolgen. Dieser Wert markiert somit die Nachweisgrenze der Abs_{400} -Methode. Bei Konzentrationen darunter (grüne Linie) verhindert das Signal-Rausch-Verhältnis eine zuverlässig Angabe der Abs_{400} der GNP-Lösung.

Durch diese Validierung kann die Methode der Abs_{400} auch anhand von Kenngrößen mit anderen Methoden der Goldkonzentrationsbestimmung verglichen werden. Hierzu bietet Tabelle 7.4 im Anhang eine Zusammenfassung. Dabei kann festgehalten werden, dass die UV-Vis-spektroskopische Bestimmung der Abs_{400} eine sehr hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit im Vergleich zu anderen Methoden aufweist. Mit anderen Methoden können durchaus niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden, allerdings oftmals verbunden mit einem höheren apparativen Aufwand. Aus den gesammelten Erkenntnissen lässt sich schlussfolgern, dass die Angabe eines universellen Extinktionskoeffizienten für GNP-Lösungen bei 400 nm nicht erfolgen kann. Vielmehr können aus den Untersuchungen mehrere Koeffizienten festgelegt werden, welche sich auf das jeweilige kolloidale System beziehen. Eine solche Zusammenstellung ist in Tabelle 5.7 zu finden. Diese Werte können als empirische Kenngrößen für

Probe / mittl. Radius [nm]	ε_{400} [L · mmol ⁻¹ · cm ⁻¹]		
	frisch hergestellt	PVP-stabil.	Plu F-127-stabil.
GNP _{BH4} / 1.5 – 2.5	2.14 – 2.23	2.43 – 2.65	2.34 – 2.46
GNP _{cit} / 5 – 10	2.29 – 2.38	2.38 – 2.43	2.36 – 2.41
GNP _{cit} / 10 – 20	2.38 – 2.57	2.45 – 2.51	2.44 – 2.52
GNP _{cit} / 20 – 28	2.63 – 2.68	2.68 – 2.71	2.70 – 2.74

Tabelle 5.7: Wertebereiche der ermittelten Extinktionskoeffizienten bei 400 nm für frisch hergestellte und sterisch stabilisierte GNP.

eine grobe Bestimmung der Au(0)-Konzentration durchaus befriedigende Ergebnisse liefern. Die relativ große Spanne der ermittelten Extinktionskoeffizienten von 2.14 bis 2.74 L · mmol⁻¹ · cm⁻¹ rechtfertigt die Notwendigkeit einer jeweils kolloidspezifischen Angabe von ε_{400} . Wie erwähnt, findet sich eine vollständige Auflistung der Extinktionskoeffizienten aller untersuchten GNP-Lösungen in Tabelle 7.1 im Anhang.

Wie zuvor diskutiert, zeigen nur Gold und Kupfer effektive Interbandübergänge mit Energiebeträgen, welche im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt werden können. Prinzipiell sollte es also auch möglich sein, mithilfe der Abs₄₀₀ die Cu(0)-Konzentration in kolloidalen Kupferlösungen zu bestimmen, zumal die LSPR-Bande von Kupfer-NP bei etwa 550 nm liegt.^{232,233} Eine erste Versuchsreihe von geringem Umfang wurde hierzu bereits durchgeführt. Die Synthese der Cu-NP erfolgte durch Reduktion von Cu(NO₃)₂ mit NaBH₄ (für Details siehe Abschnitt 4.1.15).

Das zeitliche Verhalten der UV-Vis-Absorption der hergestellten Kupfer-NP ist in Abbildung 5.29a gezeigt. Zunächst bildet sich eine kolloidal stabile Cu-NP-Lösung. Entsprechend ist die Färbung der Lösung über einen gewissen Zeitraum kräftig rotbraun und die UV-Vis-Absorption ändert sich kaum. Nach einigen Minuten beginnt die Lösung sich grau zu verfärben. Der im Spektrum sichtbare erhöhte Untergrund kann auf Streuung in der Lösung aufgrund von Aggregation der Partikel zurückgeführt werden. Vermutlich korreliert die Stabilität der Cu-NP mit dem Abbau des im Überschuss eingesetzten NaBH₄. Dieses erzeugt zunächst ein reduktives Milieu. Nachdem NaBH₄ allerdings vollständig umgesetzt ist, setzt eine Oxidation der Cu-NP-Oberfläche ein, wodurch diese ihre kolloidale Stabilität verlieren und zu aggregieren beginnen.

Abbildung 5.29b-d zeigt den zeitlichen Verlauf der Absorption bei drei verschiedenen Wellenlängen (400, 300 und 280 nm) für drei Synthesen mit den Cu(0)-Konzentrationen 0.5, 0.25 und 0.125 mM. Auffallend ist zunächst, dass alle dargestellten Graphen zu einem gewissen Zeitpunkt eine deutliche Veränderung erfahren. Dieser Zeitpunkt stellt das Einsetzen der Aggregation dar. Die Aggregation erfolgt umso früher, je geringer die Kupfer- und dementsprechend auch die NaBH₄-Konzentration ist. Eine geringere NaBH₄-Menge wird erwartungsgemäß schneller abgebaut als eine größere. Dadurch wird die These untermauert, dass die Anwesenheit von NaBH₄ für eine Stabilität der Cu-NP sorgt.

Der Verlauf der Abs₄₀₀ ist bei allen drei Synthesen im Bereich vor der Aggrega-

tion nicht konstant, sodass eine Verwendung dieser Wellenlänge eher nicht in Frage kommt. Sowohl die Abs_{300} als auch die Abs_{280} zeigen in diesem Bereich ein konstanteres Verhalten und daher eine bessere Eignung zur Konzentrationsbestimmung.

In den Abbildungen 5.29e-g erfolgt ein Vergleich der Extinktionswerte der drei Synthesen untereinander. Aufgrund der unterschiedlichen Cu(0)-Konzentrationen wurden die Werte entsprechend normiert (Faktor 0.5 bzw. 0.25). Erneut wird deutlich, dass die Abs_{400} für die Cu(0)-Konzentrationsbestimmung nicht geeignet ist, da sich die Werte der Synthesen untereinander deutlich unterscheiden. Dies gilt im geringeren Maße auch für die Abs_{280} , sodass die Abs_{300} für eine Cu(0)-Konzentrationsbestimmung am geeignetsten erscheint. Allerdings treten auch hier im betrachteten zeitlichen Bereich (< 4 min) bereits Unterschiede für die Extinktionswerte der drei Synthesen auf.

Aus diesen einfachen Experimenten geht deutlich hervor, dass sich die Cu(0)-Konzentrationsbestimmung aus UV-Vis-spektroskopischen Daten deutlich schwieriger gestaltet als dies bei Gold der Fall ist. Die Abs_{400} ist hierfür nicht geeignet. Zwar scheint eine Verwendung der Abs_{300} -Werte prinzipiell möglich, aber wie bereits mehrfach diskutiert, könnte in diesem Wellenlängenbereich bereits eine Limitierung durch absorbierende organische Moleküle erfolgen. Dies wurde bei den hier verwendeten Synthesen noch nicht in Betracht gezogen. Allgemein ist zudem festzuhalten, dass die geringe kolloidale Stabilität der Kupfer-NP wohl das Hauptproblem darstellt, wodurch umfangreichere Untersuchungen des Systems enorm erschwert werden.

5.3.4 Anwendung der Abs_{400} in zeitaufgelöster Citratreduktion

In diesem Abschnitt soll das Potenzial der Abs_{400} -Methode anhand einer zeitaufgelösten Messung während einer GNP_{cit} -Synthese nach TURKEVICH aufgezeigt werden. Der Einfluss des Radius auf die Abs_{400} ist für GNP_{cit} kleiner 10 nm geringer als 5 % (vgl. Tabelle 5.7). Aufgrund der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit liegt vor allem zu Beginn der Reaktion wenig elementares Gold und viel Gold(III)-Präkursor vor. Der Fehler bei diesem Stoffmengenverhältnis kann, wie in Abbildung 5.27f gezeigt, durchaus Werte über 10 % annehmen.

Um die Qualität dieser zeitaufgelösten Messung zu beurteilen, wurde diese mit einer zeitaufgelösten SAXS-Untersuchung verglichen.¹⁵⁰ Entsprechend wurde auch die GNP_{cit} -Synthese in diesem Fall bei 75 °C durchgeführt. Der dadurch bewirkte langsamere Reaktionsverlauf ist zudem vorteilhaft, da so während der Synthese mehr Einzelmessungen möglich sind. Details zu dieser GNP_{cit} -Synthese sowie zur damit verbundenen zeitaufgelösten UV-Vis-Messung finden sich in Abschnitt 4.1.16.

Die Ergebnisse der zeitaufgelösten UV-Vis-Messung sind in Abbildung 5.30a zu finden und werden mit der zeitaufgelösten SAXS-Messung in Abbildung 5.30b verglichen. Die beiden resultierenden Kurven sind sowohl in ihrer Form als auch in der relativen Dauer ihrer drei Reaktionsphasen sehr ähnlich. In der Literatur werden diese drei Phasen folgendermaßen beschrieben.^{38,150} Innerhalb der ersten Minuten (Phase 1) erfolgt eine sehr schnelle Bildung kleiner Metallcluster, welche anschließend infolge von Koaleszenz größere Partikel ausbilden. In der zweiten Phase erfolgt ein relativ langsames, diffusionskontrolliertes Wachstum unter stetigem Umsatz des

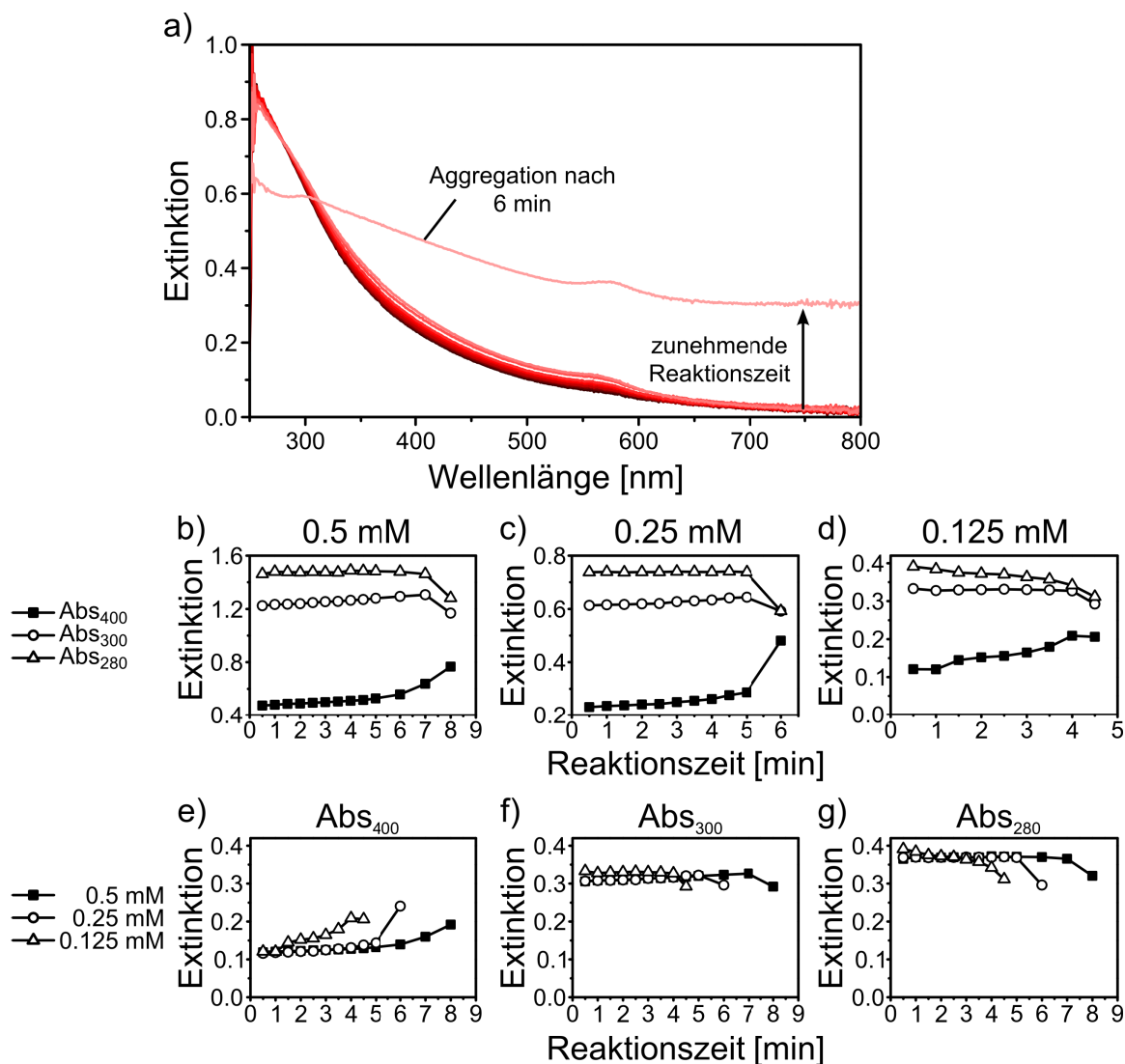


Abbildung 5.29: a) Zeitlicher Verlauf der UV-Vis-Spektren einer Cu-NP-Lösung unmittelbar nach der Synthese. b-d) Zeitlicher Verlauf der Extinktionswerte bei Wellenlängen von 400, 300 und 280 nm für drei Cu-NP-Synthesen mit unterschiedlicher Cu(0)-Konzentration. e-g) Vergleich der Extinktionswerte der drei Synthesen für die jeweiligen Wellenlängen 400, 300 und 280 nm. Die Extinktionswerte wurden zur besseren Vergleichbarkeit gemäß ihrer Cu(0)-Konzentration normiert.

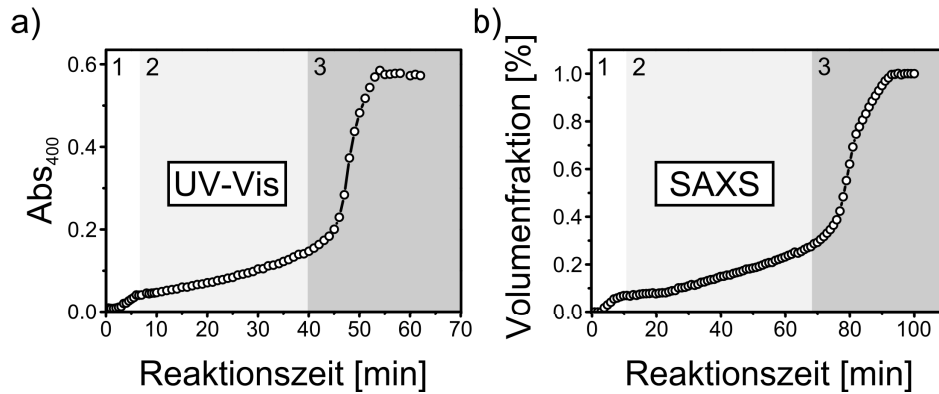


Abbildung 5.30: a) Der zeitliche Verlauf der Abs_{400} während einer GNP_{cit} -Synthese ermittelt aus einer zeitaufgelösten UV-Vis-Messung. b) Zum Vergleich der zeitliche Verlauf der Volumenfraktion während der Synthese ermittelt aus SAXS-Daten.¹⁵⁰

Goldpräkursors. In der dritten Phase setzt ein schnelles Partikelwachstum bis zur finalen Größe ein, wobei der verbliebene Goldpräkursor vollständig umgesetzt wird.

Zudem sind auch die mit beiden Methoden ermittelten, relativen Konzentrationsanstiege nach jeder Phase sehr ähnlich. Die zuvor geäußerte Befürchtung, dass es durch den hohen Stoffmengenanteil an $HAuCl_4$ zu Beginn der Reaktion zu großen Abweichungen der Abs_{400} kommen könnte, hat sich somit nicht bestätigt.

Unterschiedlich gestalten sich lediglich die Dauer der Synthese sowie deren Teilschritte. Dies könnte auf leicht abweichende Temperaturen des Synthesegemisches zurückzuführen sein. Während für die zeitaufgelöste UV-Vis-Messung ein Synthesevolumen von 500 mL ausreicht und dadurch eine gute Kontrolle der Synthesetemperatur von 75 °C möglich ist, kann dies für die notwendigen 3 L Synthesevolumen bei der zeitaufgelösten SAXS-Messung nicht garantiert werden. Eine leicht niedrigere Temperatur führte hierbei wahrscheinlich zu der längeren Dauer der Synthese. Allerdings ist hierbei festzuhalten, dass eine leicht niedrigere Synthesetemperatur zwar die Gesamtdauer der Reaktion und ihrer Teilschritte vergrößert, der GNP-Bildungsmechanismus jedoch unverändert abläuft.

Die gute Übereinstimmung der Verwendung der Abs_{400} mit den SAXS-Daten zeigt deren Leistungsfähigkeit. Auf schnelle Weise und unter Verwendung vergleichsweise einfacher Labortechnik ist so der Zugang zu und die Kontrolle von Messwerten während der Reduktionsprozesses möglich.

Werden die beschriebenen, die Abs_{400} -beeinflussenden Kolloidparameter beachtet, stellt die Verwendung der Abs_{400} eine schnelle, einfache und kostengünstige Methode dar, welche zudem *in-situ* einsetzbar ist. Zudem bietet die Methode für den Fall des gleichzeitigen Vorliegens von Au(0) und Au(III) eine beachtliche Genauigkeit im Vergleich zu deutlich aufwendigeren und kostenintensiveren Charakterisierungsmethoden wie beispielsweise XANES.

5.4 Darstellung gemischter Hydro- und Aerogele aus Halbleiter- und Metallnanopartikeln

Nachdem in den Kapiteln 5.1 und 5.2 die Herstellung und Charakterisierung verschiedener Halbleiter- und Metall-NP diskutiert wurde, soll dieses Kapitel deren Verwendung zur Synthese gemischter Hydro- und Aerogele beschreiben.

Werden Halbleiter und Metall in einem hybriden Nanokompositmaterial zusammengebracht, kommt es zur Ausbildung einer Halbleiter-Metall-Grenzfläche. Diese Grenzfläche birgt ein enormes wissenschaftliches Potenzial, beispielsweise für Anwendungen in den Bereichen Energieumwandlung von Sonnenlicht in Solarzellen oder Photokatalyse.^{21,234–236} Die Funktion der in ein solches Kompositmaterial eingebrachten Metallspezies ist die deutliche Verstärkung des Ladungstransfers über die Halbleiter-Metall-Grenzfläche. Es kommt also zu einer räumlichen Ladungstrennung der im Halbleiter durch Lichtanregung erzeugten Elektronen und Löcher und demzufolge zu einer deutlichen Erhöhung der photokatalytischen Aktivität im Vergleich zum reinen Halbleitermaterial.^{237,238}

Unter den verwendeten Halbleitermaterialien, welche für Photokatalyse eingesetzt werden, stellt TiO_2 den populärsten Vertreter dar.^{239,240} Ein entscheidender Nachteil von TiO_2 ist seine große Bandlücke von 3.2 eV, welche im Fall einer nanoskalierten Strukturierung noch weiter anwächst. Dadurch können nur etwa 4 % des Sonnenlichtes absorbiert werden, nicht umsonst ist TiO_2 ein weitverbreitetes Weißpigment.²⁴¹ Durch die Verwendung von Halbleiter-NP, sogenannten Quantenpunkten (engl. *quantum dots*) kann der absorbierte Anteil des Sonnenlichts erheblich gesteigert werden. Die Bandlücke der Quantenpunkte befindet sich im sichtbaren Bereich und kann bis in den Nahinfrarot-Bereich des elektromagnetischen Spektrums hineinreichen. Zudem lassen sich die optischen Eigenschaften auf einfache Weise durch Variation der Größe und Zusammensetzung der Quantenpunkte anpassen.^{8,140}

Als metallische Zentren zum Einbau in photokatalytisch interessante Nanokomposite werden häufig Edelmetall-NP (z.B. Au, Pt, Pd) verwendet. Es wurde gezeigt, dass die Effektivität des Elektronentransfers und damit verbunden auch die photokatalytische Aktivität direkt mit der FERMI-Energie des Metalls korreliert.²⁴² Eine höhere FERMI-Energie erzeugt einen größeren elektrischen Feldgradienten, wodurch das im Halbleiter angeregte Elektron stärker durch das Leitungsband zum Metall gezogen wird. Darüber hinaus wird die katalytische Aktivität des Komposits ebenfalls durch die Eignung der Metalloberfläche für den zu katalysierenden Reaktionsschritt beeinflusst. Bimetallische Au/Pd-NP (vgl. Abschnitt 5.2.3) sind dabei von besonderer Bedeutung, da ihre als „*crown-jewel*“-Konzept bezeichneten Synergieeffekte (das kronenjuwelenähnliche Anlagern einzelner Palladiuminseln auf einem Gold-NP) bemerkenswert hohe katalytische Aktivitäten und Selektivitäten hervorrufen.^{192,195–197}

Eine große Vielzahl verschiedener Morphologien und Anordnungen wurden bereits beschrieben, um Halbleiter-Metall-Nanokomposite herzustellen; darunter Kern-Schale-Strukturen,^{237,243,244} Filme,^{245–247} Drähte und Stäbchen.^{248,249} In diesem Zusammenhang stellen Aerogele eine vielversprechende Alternative dar. In ihnen kombinieren sich die Vorteile einer hochporösen, ultraleichten Netzwerkstruktur, in welcher riesige spezifische innere Oberflächen erzeugt werden können mit den einzigartigen quantenchemischen Eigenschaften ihrer Nanopartikel-Bausteine. Zudem sind

5.4 Darstellung gemischter Hydro- und Aerogele aus Halbleiter- und Metallnanopartikeln

Aerogele selbsttragend, das heißt frei von Templaten oder externen Gerüststrukturen, was sie für die katalytische Anwendung besonders qualifiziert.

Die Herstellung solcher Aerogele genannten, nanopartikulären Netzwerkstrukturen ist noch vergleichsweise wenig erforscht. Erst 1997 zeigten GACON *et al.*, dass CdS-NP durch die Zugabe von H_2O_2 kontrolliert destabilisiert werden können und dabei gelartige, makroskopische Festkörper ausbilden.^{81–83} Der Arbeitsgruppe um S. BROCK gelang es später, aus den Hydrogelnetzwerken mithilfe einer überkritischen Trocknung Aerogele herzustellen.⁸⁷ In dieser Arbeit wurde zudem eine allgemeine Vorgehensweise für die Herstellung von Aerogelen aus Nanopartikeln beschrieben. Diese besteht aus drei Teilschritten:

- Synthese kolloidaler Nanopartikel
- Destabilisierung der Nanopartikel durch kontrollierten Abbau der Stabilisatormoleküle
- Überkritische Trocknung unter Erhalt der Poren- und Netzwerkstruktur

Auf Basis der genannten wissenschaftlichen Beiträge wurden in jüngerer Vergangenheit verschiedene NP-Materialien verwendet, um daraus Aerogele herzustellen (vgl. Abschnitt 3.3).⁷⁹

Im Rahmen dieser Doktorarbeit sollten Aerogele hergestellt werden, welche aus Halbleiter- und Metall-NP zusammengesetzt sind. In Abbildung 5.31a ist das von BROCK beschriebene Konzept der Herstellung von Aerogelen für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten NP bildhaft dargestellt. Nach der Herstellung der NP und der Vorbereitung der Kolloide durch Aufkonzentration und Ligandenaustausch werden diese miteinander vermischt. Die anschließende kontrollierte Destabilisierung der NP wird als der entscheidende und anspruchsvollste Schritt der Gelherstellung angesehen. Die hieraus hervorgehenden Hydrogele können durch eine überkritische Trocknung in Aerogele umgewandelt werden, wobei das in den Poren der Netzwerkstruktur vorhandene Lösungsmittel gegen Luft ausgetauscht wird.

Viele Methoden wurden bereits beschrieben, um eine kontrollierte Destabilisierung der NP zu bewirken. In speziellen Fällen kann bereits durch wiederholtes Fällen und Redispergieren genügend Stabilisator von der NP-Oberfläche entfernt worden sein, damit die so destabilisierten Partikel Agglomerate bilden.^{109,250} Auch kann durch bloßes Zusammengeben verschiedener Kolloide eine Gelierung initiiert werden.^{112,154} Allerdings sind diese Vorgehensweisen meist sehr zeitaufwendig.

Durch Zugabe einiger Substanzen zu den Kolloiden können Gelierungen erreicht werden, ohne dass dabei Stabilisatormoleküle abgebaut werden. So ermöglicht die Verwendung eines Nicht-Lösungsmittels wie beispielsweise Ethanol aufgrund des Herabsetzens der Löslichkeit der NP eine Gelierung.^{112,154} Allerdings kann es bei CdTe-NP zu inhomogenen Gelen kommen, da die Destabilisierung wie in der Literatur beschrieben größenselektiv erfolgen kann.¹⁵⁵ Durch Erhöhung der Ionenstärke, beispielsweise durch Zugabe von NaCl, kann die elektrostatische Abstoßung der NP herabgesetzt und dadurch ebenfalls eine Destabilisierung eingeleitet werden.¹⁵⁴ Nachteilig ist jedoch, dass sich makroskopische Salzkristalle nicht vollständig aus dem Gelnetzwerk entfernen lassen. Schließlich können auch durch Veränderung des

pH-Wertes, beispielsweise durch Zugabe von HCl, Gele hergestellt werden. Im richtigen pH-Bereich wird dabei ein Teil der Stabilisatormoleküle protoniert, wodurch es zur kontrollierten Agglomeration kommt.^{131,198}

Soll die Gelierung durch einen Abbau des Stabilisators erfolgen, kann dies durch chemische oder durch Photooxidation geschehen.⁷⁷ Im Fall der chemischen Oxidation der Stabilisatoren werden den Kolloiden kleinere Mengen H_2O_2 ^{84,87,88,109,112} oder Tetranitromethan^{87,88,92} hinzugegeben, wodurch es zur Gelierung kommt. Der Abbau des Stabilisators kann ebenfalls durch den Einfluss von UV-Strahlung erfolgen.²⁵¹ Hierbei kommen meist Halbleiter-NP zum Einsatz, welche dann zu Netzwerkstrukturen gelieren.^{88,109,127}

Die Selbstanordnung von Halbleiter- und Metall-NP in einem Gelnetzwerk ermöglicht eine effektive räumliche Verbindung beider Partikelsorten. Dadurch kommt es zu einer zahlenmäßig häufigen Ausbildung der Halbleiter-Metall-Grenzfläche. In Abbildung 5.31b ist das Grundkonzept anhand von CdTe- und Au-NP gezeigt. Diese Partikelkombination wurde als erste gewählt und am intensivsten untersucht,^{126,127} da beide NP-Sorten umfangreich beschrieben und leicht verfügbar sind sowie zudem eine gute kolloidale Stabilität aufweisen.

Die Aktivierung des Systems erfolgt durch ein Einwirken von elektromagnetischer Strahlung auf das CdTe-NP. Dabei kommt es zu einer Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband (VB) ins Leitungsband (LB) (Schritt 1). Die energetische Lage der beiden Bänder des CdTe-NP ist mit exakten Zahlenwerten angegeben, welche aus Cyclovoltammetriemessungen an 3.3 nm großen, TGA-stabilisierten CdTe-NP gegen die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) hervorgehen.^{252,253} Die Relaxation dieses angeregten Zustandes kann über viele Prozesse erfolgen. Dargestellt ist in dieser Abbildung nur ein möglicher Elektronentransfer vom Leitungsband des CdTe-NP zum GNP (Schritt 2). Die Triebkraft dieses Transfers ist der sich ausbildende elektrische Feldgradient zwischen den beiden NP, welcher maßgeblich vom FERMI-Niveau des Goldes beeinflusst wird. Hierfür wurde die Austrittsarbeit von makroskopischem Gold im Vakuum verwendet, welche mit +5.1 V tabelliert ist.²⁵⁴ Das absolute Elektrodenpotenzial der SHE im Vakuum beträgt -4.44 V.²⁵⁵ Somit lässt sich das FERMI-Niveau von Gold gegen die SHE berechnen als +0.66 V. Es liegt damit energetisch innerhalb der Bandlücke und nur geringfügig über dem VB des CdTe-NP. Das hohe FERMI-Niveau des Goldes begünstigt der Theorie folgend den Elektronentransfer deutlich.²⁴² Auf der katalytisch aktiven Goldoberfläche können durch dieses kurzzeitige Vorhandensein eines überschüssigen Elektrons reduktive Prozesse stattfinden.^{21,256} Das im Valenzband erzeugte Loch (h^+) wandert seinerseits an die CdTe-Oberfläche und ermöglicht an dieser den Ablauf einer Oxidationsreaktion.

In Abbildung 5.31c sind die Möglichkeiten der Beeinflussung des elektronischen Systems infolge einer Variation der verwendeten NP dargestellt. Auf Seiten der Halbleiterkomponente kann eine Variation durch Verwendung verschiedener Halbleitermaterialien aber auch durch die Veränderung der Größe der Quantenpunkte erfolgen. Dadurch kann sowohl die Bandlücke (folglich das Absorptionsspektrum) als auch die Lage der Bänder und damit die Effektivität des Elektronentransfers beeinflusst werden.

Auf Seiten der metallischen Komponente sehen die Variationsmöglichkeiten ähnlich aus. Durch Einsatz verschiedener Metall-NP sowie NP, in welchen mehrere Me-

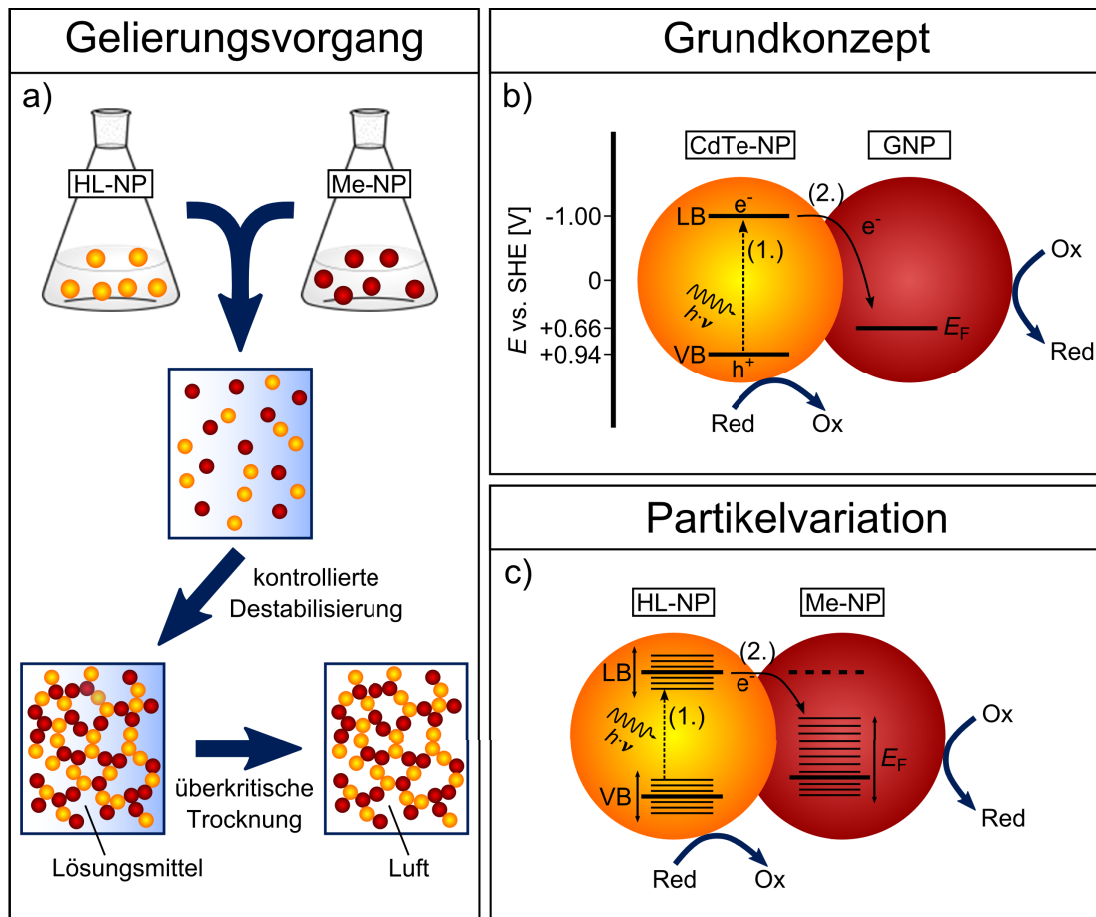


Abbildung 5.31: a) Schematische Darstellung der Teilschritte einer Gelbildung aus Halbleiter- und Metall-NP. b) Mechanismus der Elektronenübertragung an der Halbleiter-Metall-Grenzfläche, beispielhaft dargestellt am Grundkonzept der Kombination von CdTe- und Au-NP. c) Möglichkeiten der Partikelvariation und deren Einfluss auf die Bandlücke des Halbleiter-NPs und das FERMI-Niveau des Metall-NP.

tallphasen vereint sind, wird eine Feineinstellung des FERMI-Niveaus ermöglicht, wodurch wiederum die Effektivität des Elektronentransfers direkt beeinflusst wird. Darüber hinaus ist die FERMI-Energie auch von der Größe des Nanopartikels abhängig. Es wurde gezeigt, dass mit zunehmender Partikelgröße die FERMI-Energie steigt, wodurch der elektrische Feldgradient vergrößert und damit der Elektronentransfer begünstigt wird.^{257,258} Allerdings steht dies im Konflikt mit Untersuchungen von HARUTA *et al.*, in denen für eher kleine GNP ($d < 10$ nm) die höchste katalytische Aktivität gefunden wurde.^{35,259}

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Beeinflussung der Gelparameter durch Variation der Metallkomponente untersucht. Das Grundmodell, die Kombination von CdTe- mit Au-NP, konnte durch eine Gelierung mithilfe der photochemischen Destabilisierung analysiert werden. Diese Ergebnisse wurden zudem publiziert.¹²⁷ Die Gelherstellung aus verschiedenen Metallspezies (Au, Pd, Au/Pd) in Kombination mit CdTe-NP wurde im Rahmen der Diplomarbeit von B. MÄRKER erarbeitet und ebenfalls publiziert.^{128,198} Hier wurde neben der photochemischen auch eine chemische Destabilisierung durch Einsatz von H_2O_2 untersucht.

5.4.1 Gelierung der Halbleiter- und Metallkolloide

Photochemische Gelierung

Halbleiter-NP können durch Einwirkung intensiver Lichtbestrahlung destabilisiert werden.^{87,109} Dabei wurde gezeigt, dass die Thiole, welche die Halbleiter-NP stabilisieren, durch Lichteinwirkung photokatalytisch abgebaut werden.⁸⁷ Um dies zu beschleunigen, wurden die CdTe-NP vor der Gelierung bereits einmal mit 2-Propanol gefällt (vgl. Abschnitt 5.1.1). Hierdurch kann die Menge an in Lösung befindlichem Stabilisator bereits drastisch gesenkt werden.¹⁷²

Die Rolle der Metall-NP im photochemischen Destabilisierungsprozess ist nicht geklärt. Wichtig ist vor allem, dass die Metall-NP beim Vermischen mit den CdTe-NP und bei der anschließenden Bestrahlung kolloidal stabil bleiben und nicht bereits vorher aggregieren. Dies konnte durch die Umfunktionalisierung der Metall-NP mit MSA erreicht werden.

Die Bestrahlung erfolgte mit einer Xenon-Gasentladungslampe. Diese ermöglicht die Belichtung mit einem nahezu kontinuierlichen Spektrum im sichtbaren Bereich. Eine detaillierte Darstellung und Beschreibung des Bestrahlungsaufbaus findet sich in Abschnitt 4.2.11.

Photochemische Gelierung mit GNP

Die Herstellung gemischter Gele, bei denen neben CdTe-NP auch Thiol-stabilisierte GNP eingesetzt werden, wurde als erstes und am intensivsten untersucht.¹²⁷ Durch Vermischen der konzentrierten CdTe-NP (vgl. Abschnitt 5.1.1) und MSA-stabilisierten GNP-Lösungen (vgl. Abschnitt 5.2.1) in verschiedenen Volumenverhältnissen und anschließender photochemischer Destabilisierung wurde eine Gelserie mit stetig steigendem Metallanteil erarbeitet. Eine Übersicht über diese Serie befindet sich in Tabelle 5.8. Die Nomenklatur der Gelproben wurde im weiteren Verlauf so wie angegeben verwendet. Es sind die Gelierungsdauer, das Partikelver-

5.4 Darstellung gemischter Hydro- und Aerogele aus Halbleiter- und Metallnanopartikeln

Probe	Belichtungs- dauer [min]	Partikel- verhältnis CdTe: Au	theor. Massen- verhältnis Cd: Au
G1	198	<i>reines CdTe</i>	<i>reines CdTe</i>
G2	103	ca. 175	17.7
G3	119	ca. 65	6.7
G4	62	ca. 45	4.4
G5	45	ca. 30	3.0
G6	43	ca. 20	1.9
G7	35	ca. 10	1.1

Tabelle 5.8: Gelserie aus CdTe- und Gold-NP mit steigendem Metallanteil (G1–7) und sinkender Belichtungsdauer. Das theoretische Partikelverhältnis CdTe: Au und das theoretische Massenverhältnis Cd: Au sind aus den ursprünglichen Kolloidkonzentrationen sowie den mittleren Partikeldurchmessern errechnet worden.

hältnis CdTe: Au sowie das theoretische Massenverhältnis Cd: Au aufgeführt. Die beiden letzteren Werte wurden aus den zuvor bestimmten Kolloidkonzentrationen sowie den Partikeldurchmessern berechnet. Die angegebenen Belichtungszeiten liegen zwischen 30 min und 3.5 h. Zudem zeigen sie die klare Tendenz, mit sinkendem CdTe-Partikelanteil ebenfalls abzunehmen. Ein möglicher Gelierungsablauf könnte sein, dass bei ausreichendem photokatalytischen Abbau des Thiol-Stabilisators eine schlagartige Agglomeratbildung einsetzt, bei der die in Lösung vorhandenen GNP statistisch in die Agglomerate eingebaut werden. Liegen nun weniger CdTe-NP in der Kolloidmischung vor, wird dieser kritische Punkt der Agglomeratbildung zeitlich früher erreicht. Dies lässt darauf schließen, dass die Gelbildung hauptsächlich auf der Destabilisierung der CdTe-NP beruht.

Leichte Abweichungen vom beschriebenen zeitlichen Trend sind vertretbar. Es wurde diesbezüglich bereits berichtet, dass die photooxidative Destabilisierung von Halbleiter-NP, welche mit kurzkettigen Thiolen funktionalisiert sind, eine deutlich schlechtere Reproduzierbarkeit aufweist, da die Zeitspanne zwischen Beginn der Belichtung und Einsetzen der Agglomeratbildung recht kurz ist.²⁵¹ Zudem ist die Dauer der Gelierung wie zuvor erwähnt stark vom Sauerstoffgehalt im Kolloidgemisch abhängig. Dieser Parameter kann aufgrund der Probennahme in den einzelnen Mischungen unterschiedlich ausfallen, wodurch es ebenfalls zu leichten Abweichungen bei der Belichtungsdauer kommt.

Bei sehr hohen GNP-Anteilen fällt auf, dass die Belichtungszeit nicht mehr deutlich sinkt. Vermutlich sorgt die große Menge an GNP für eine höhere Absorption des eingestrahlt Lichts, wodurch der photokatalytische Abbau des Stabilisators auf der CdTe-NP-Oberfläche gehemmt wird. Dafür spricht auch, dass Kolloidgemische mit Goldanteilen größer als bei Probe G7 auch bei längerer Bestrahlung nicht mehr geliert werden konnten.

Während der photochemischen Destabilisierung wurden den Kolloidgemischen zu unterschiedlichen Zeitpunkten Aliquote entnommen, um diese mittels UV-Vis- und

Fluoreszenzspektroskopie zu untersuchen. Abbildung 5.32 zeigt dabei den Verlauf der Absorptions- und Emissionsspektren exemplarisch für Gelprobe G3. Die entsprechenden Spektren weiterer Kolloidmischungen (G1, G2, G4 und G6) sind in Abbildung 7.4 im Anhang dargestellt.

Die Spektren werden vornehmlich von der Absorption der CdTe-NP dominiert. Diese zeigt bei fortdauernder Belichtung eine leichte Blauverschiebung des ersten Absorptionsmaximums. Hierfür können mehrere Effekte eine Erklärung liefern. Zum einen werden durch die Bestrahlung Cd^{2+} -Ionen von der NP-Oberfläche abgelöst und solvatisiert. Bei diesem als Photoätzen bezeichneten Prozess verkleinert sich der Durchmesser des anorganischen Partikels, was zu einer Blauverschiebung des Absorptionssignals führt.^{97,155,251} Zum anderen kann durch die intensive Bestrahlung trotz Verwendung von Wasserfilter und Kühlung eine Temperaturerhöhung im Kolloidgemisch erfolgen. Unter diesen Bedingungen können die Thiol-Stabilisatoren hydrolysiert und der freiwerdende Schwefel ins Kristallgitter des CdTe-NP eingebaut werden.^{260,261} Dadurch kann es ebenfalls zu einer Blauverschiebung der Absorption kommen.

Neben der Lage der Absorptionsbande verändern sich auch die Kurvenverläufe. Durch die einsetzende Gelierung kommt es bereits während der Bestrahlung zur Ausbildung von Partikeloligomeren.¹⁰⁹ Diese bewirken ein typisches Streusignal im UV-Vis-Spektrum, erkennbar durch die erhöhte Extinktion im langwelligen Bereich ($\lambda \approx 700 \text{ nm}$). Dieses Streuverhalten wurde während der Bestrahlung als hilfreiches Indiz genutzt, um die unmittelbar bevorstehende vollständige Gelierung anzuzeigen. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Kurvenverläufe flacher werden, das heißt das Absorptionsmaximum ist weniger deutlich ausgeprägt. Auch hierfür ist die einsetzende Agglomeratbildung bei der Gelierung verantwortlich. Das Sedimentieren der gebildeten Oligomere sorgt dafür, dass sich weniger Partikel im Strahlengang der UV-Vis-Messung befinden und daher die gesamte Absorption herabgesetzt wird.

Wie zuvor erwähnt werden die UV-Vis-Spektren vornehmlich durch die Absorption der CdTe-NP dominiert. Hingegen ist bei den Kolloidmischungen mit höherem Goldgehalt (G4–G7) die LSPR der GNP bei etwa 520 nm durchaus sichtbar, wenn auch stark überlagert (vgl. Abbildung 7.4c, e und g im Anhang). Während der Bestrahlung verschwindet diese jedoch oder wird durch eine starke Dipolkopplung der GNP untereinander stark verbreitert, sodass sie nicht mehr als deutliche LSPR-Bande erkennbar ist.^{262,263}

Im Folgenden wird der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzspektren betrachtet. Hierbei soll zunächst auf das Verhalten einer reinen CdTe-Lösung während der Bestrahlung eingegangen werden (vgl. Abbildung 7.4b im Anhang). Es ist erkennbar, dass sich das Emissionsmaximum infolge der Bestrahlung leicht blauverschiebt. Zudem nimmt die Emissionsintensität kontinuierlich ab. Die Blauverschiebung lässt sich mit den zuvor beschriebenen Prozessen des Photoätzens und des Einbaus von Schwefel erklären. Die Abnahme der Fluoreszenzintensität hingegen scheint zunächst im Widerspruch zu den bisherigen Ergebnissen des Photoätzens zu stehen. Dieses wird normalerweise angewendet, um die Fluoreszenzquantenausbeute zu erhöhen.¹⁵⁵ Allerdings gibt es hierfür eine einfache Erklärung. Das Photoätzen zum Erhöhen der Fluoreszenzquantenausbeute wird für gewöhnlich an ungefällten CdTe-NP durchgeführt, wobei der Überschuss an Cd-Salz und Thiol-Stabilisator unter Lichteinwirkung

eine schützende CdS-Hülle bildet. In unserem Fall wurden allerdings gefällte und redispersierte CdTe-Kolloide verwendet, wodurch nur wenig freier Thiol-Stabilisator in der Lösung zur Verfügung stand. Eine schnelle Destabilisierung der NP sowie ein vermehrtes Auftreten von Oberflächendefekten auf den CdTe-NP ist die Folge. Da hierdurch mehr strahlungslose Relaxationskanäle entstehen, verringert sich die Intensität der Bandkantenemission. Darüber hinaus ist denkbar, dass wie zuvor besprochen die Bildung von Partikeloligomeren dafür sorgt, dass weniger emittierende Spezies bei der Fluoreszenzmessung detektiert werden, was ebenfalls zu einer Verringerung der Fluoreszenzintensität führen kann.

Durch die Bildung von Oligomeren während der Bestrahlung des CdTe-Kolloids können noch weitere Effekte auftreten, welche das Fluoreszenzverhalten beeinflussen. So wird durch die Agglomeratbildung der Interpartikelabstand unter 10 nm verringert, was als kritische Distanz für den Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) angesehen wird.²⁶⁴ Dieser strahlungslose Energietransfer von kleineren zu größeren CdTe-NP über eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung würde zwar ebenfalls zu einer Verringerung der Fluoreszenzintensität führen, aber auch das Emissionsmaximum rotverschieben.^{168, 265, 266} Weiterhin ist das Auftreten von Reabsorption zwischen den Partikeln denkbar. Hierbei handelt es sich um einen strahlenden Energieübertrag von kleineren auf größere CdTe-NP über eine längere Distanz. Auch die Reabsorption würde zu einer Verringerung der Fluoreszenzintensität und einer Rotverschiebung des Emissionsmaximums führen.²⁶⁷ Da bei den fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen während der Bestrahlung der Partikel stets eine Blauverschiebung des Maximums beobachtet wurde, ist davon auszugehen, dass das Photoätzen der dominierende Effekt ist und FRET sowie Reabsorption nur eine eher untergeordnete Rolle spielen.

Im bisherigen Verlauf wurde das zeitliche Fluoreszenzverhalten diskutiert, wenn reine CdTe-NP-Lösungen bestrahlt wurden. Die Diskussion der Fluoreszenz von Kolloidlösungen, in denen auch GNP enthalten sind, gestaltet sich hingegen komplexer. Hier kommen neben den zuvor beschriebenen Effekten in reinen CdTe-NP-Lösungen noch die Wechselwirkungen zwischen Halbleiter- und Metall-NP hinzu. Diese beeinflussen die Fluoreszenz der CdTe-NP drastisch. Allgemein können Metall-NP die Fluoreszenz von Halbleiter-NP in Abhängigkeit des Interpartikelabstandes verstärken^{268, 269} oder quenchen.^{270, 271} Das Abstandsoptimum, bei dem die größten Verstärkungseffekte beobachtet werden, liegt bei etwa 10 nm.^{268, 269} Da im hier beschriebenen System die CdTe- und Gold-NP eng miteinander verbunden sind, wurde keine Verstärkung sondern stattdessen ein sehr effektives Quenchen der Fluoreszenz beobachtet. Dieses fällt auch im Vergleich zum reinen CdTe-Kolloid deutlich drastischer aus (vgl. Abbildung 5.32b und 7.4b, d, f und h im Anhang). Mit großer Wahrscheinlichkeit ist hierfür ein Elektronentransfer vom Halbleiter- zum Metall-NP verantwortlich wie zuvor in Abbildung 5.31b verbildlicht. Hierbei wird ein weiterer und dazu noch sehr effektiver, strahlungsloser Relaxationskanal etabliert, wodurch eine deutliche Verringerung der Bandkantenemissionsintensität erfolgt.

Photochemische Gelierung mit Pd- und bimetalischen Au/Pd-NP

Im vorigen Abschnitt wurde die erfolgreiche Gelierung von CdTe-NP mit MSA-stabilisierten GNP beschrieben. In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass sich die pho-

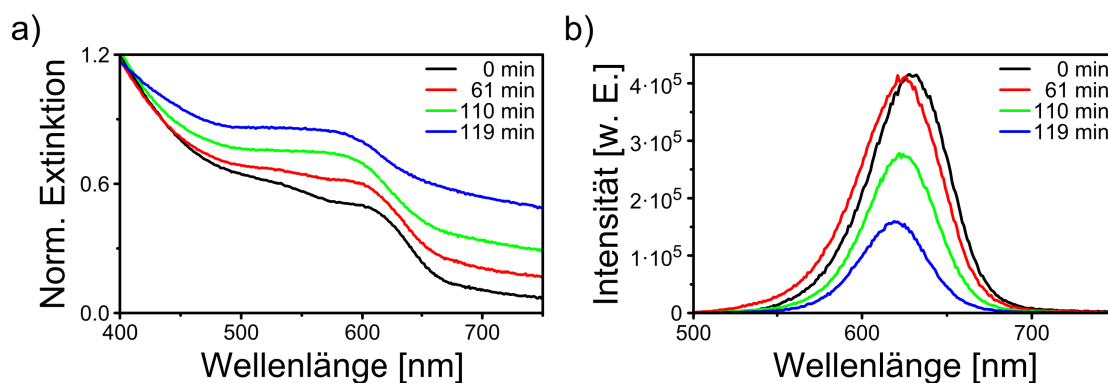


Abbildung 5.32: Zeitlicher Verlauf der a) UV-Vis- und b) Fluoreszenzspektren der Kolloidmischung G3 während der photochemischen Destabilisierung. Die Absorptionsspektren wurden zur besseren Übersichtlichkeit gestapelt dargestellt.

tochemische Gelierung auf sehr flexible Weise eignet, verschiedene Metall-NP mit CdTe-NP zu kombinieren, um daraus gemischte Gelnetzwerke herzustellen. Konkret kamen hierbei MSA-stabilisierte Pd-NP sowie eine Reihe unterschiedlicher, bimetallicher Au/Pd-NP zum Einsatz. Diese Versuche wurden im Rahmen der Diplomarbeit von B. MÄRKER durchgeführt.¹⁹⁸ Die Beschreibung der Synthese und die Charakterisierung dieser Partikel ist in den Abschnitten 5.2.2 und 5.2.3 zu finden.

Eine Variation der eingebauten Metallspezies zeigt neben der Flexibilität der Gelierungsmethode noch einen weiteren wichtigen Aspekt. Gold-, Palladium- und bimetalliche Gold-Palladium-NP weisen alle unterschiedliche FERMI-Niveaus auf. Dadurch wird der Ladungstransfer an der Halbleiter-Metall-Grenzfläche entscheidend beeinflusst.²⁴² Die variable Herstellung hybrider Netzwerkstrukturen aus CdTe- und verschiedenen Metall-NP kann also helfen, den Mechanismus des Ladungsaustauschs zu verstehen, ihn zu intensivieren und damit in letzter Konsequenz die katalytische Aktivität hybrider Halbleiter-Metall-Komposite zu verbessern.

Die photochemische Gelierung der CdTe-NP in Kombination mit Pd-enthaltenden Metall-NP konnte für einen breiten Parameterraum erfolgreich durchgeführt werden. Dabei kamen reine Pd-NP sowie die bimetallichen Partikel AuPd25, AuPd50 und AuPd75 (vgl. Abschnitt 5.2.3 und Tabelle 5.2) zum Einsatz. Zusätzlich wurde das Partikelverhältnis zwischen CdTe- und Metall-NP variiert. Eine Zusammenstellung der hergestellten Gelproben findet sich in Tabelle 5.9.

Angegeben sind erneut die jeweiligen Gelierungsdauern der Kolloidgemische, das heißt die Dauer vom Beginn der Bestrahlung bis zum Einsetzen einer deutlich sichtbaren Agglomeration der Probe. Diese bewegen sich in der gleichen Größenordnung wie die Gelierungsdauern der GNP-enthaltenden Gele (vgl. Tabelle 5.8). Allerdings ist die zuvor beschriebene Tendenz, dass die Gelierungsdauer mit sinkendem CdTe-NP-Anteil sinkt, nur bedingt zu beobachten. Eine eindeutige Erklärung hierfür konnte nicht gefunden werden.

Zudem ist darauf hinzuweisen, dass ein gemischtes Gel aus CdTe- und Pd-NP mit dem höchsten Metallanteil nicht synthetisiert werden konnte. Die MSA-stabilisierte Pd-NP-Lösung besaß vermutlich eine zu geringe Partikelkonzentration, sodass das gesamte Kolloidgemisch zu stark verdünnt wurde, um erfolgreich zu gelieren.

Partikelverhältnis					
CdTe:Metall	AuPd25	AuPd50	AuPd75	Pd	
160:1	80 min	85 min	80 min	70 min	
80:1	115 min	85 min	80 min	60 min	
40:1	60 min	90 min	70 min	55 min	
14:1	120 min	100 min	60 min	-	

Tabelle 5.9: Durch Photooxidation erhaltene Gelserien der Kombination von Cd-Te-NP mit Pd-haltigen Metall-NP bei variablen Partikelverhältnissen. Angegeben ist die Gelierungsdauer der Kolloidgemische. Das Pd-NP-enthaltende Kolloid mit dem höchsten Metallanteil konnte nicht geliert werden.

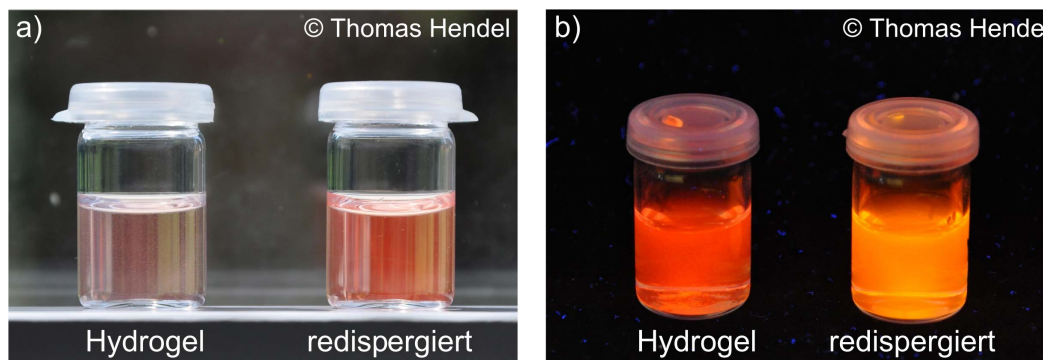
Reversibilität der Gelierung und Gelierungsmechanismus

In einer Veröffentlichung der Arbeitsgruppe um S. BROCK wurde dargelegt, dass die Gelierung Cd-basierter II-VI-Halbleiter-NP reversibel ist, wenn man zu den hergestellten Hydrogelen nachträglich Thiol-Stabilisatoren zugibt.⁹⁷ Diese sind in der Lage, das Gelnetzwerk aufzubrechen, sodass wieder eine kolloidale NP-Lösung entsteht. Zudem wurde gezeigt, dass diese Sequenz aus Gelierung und anschließender Redispersion des Netzwerkes in mehreren Zyklen wiederholt werden kann.

Diese Erkenntnisse sollten auch auf die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Gele angewendet werden. Dabei wurden zu einer Dispersion eines CdTe-Hydrogels schrittweise geringe Mengen einer TGA-Lösung (2.84 mM) hinzugegeben. Dies entspricht 10 % der TGA-Konzentration bei der CdTe-NP-Synthese. Dabei kam es mit fortschreitender Zugabe zu einem Wiederauflösen des Geles. Dies konnte sowohl mit dem bloßen Auge als auch anhand von Ergebnissen der optischen Spektroskopie beobachtet werden.

Abbildung 5.33 zeigt eine CdTe-Geldispersion vor und nach der Zugabe der TGA-Lösung bei Tageslicht und unter UV-Lichtanregung. In der Tageslichtaufnahme ist zu erkennen, dass die aufgrund der enthaltenen Partikeloligomere zunächst deutlich streuende Hydrogelsuspension nach der Zugabe der TGA-Lösung wieder zu einer klaren Lösung wird. In der UV-Lichtaufnahme kann das Verschwinden der Streuung auch schwach erkannt werden. Vor allem fällt aber die Blauverschiebung der Emission nach der TGA-Zugabe auf. Beide Beobachtungen sprechen für das Wiederauflösen des Hydrogels.

Mithilfe von UV-Vis- und Emissionsspektroskopie wurden diese Eindrücke qualitativ nachgewiesen (vgl. Abbildung 5.34). Die Zusammenstellung der UV-Vis-Spektren (vgl. Abbildung 5.34a) zeigt deutlich, wie mit fortschreitender Zugabe an TGA-Lösung die Gesamtabsorption der Lösung abnimmt. Dabei handelt es sich nicht um einen Verdünnungseffekt, da die Spektren bezüglich der Volumenzunahme korrigiert wurden. Vielmehr ist erkennbar, wie infolge der TGA-Zugabe das streuende Verhalten der Lösung verschwindet, was einem Auflösen der Geloligomere entspricht. Zudem kann eine leichte Blauverschiebung des ersten Absorptionsmaximums um ca. 5 nm (von 584 auf 579 nm) beobachtet werden. Diese lässt sich mit dem Ablösen oberflächennaher Telluratome erklären.⁹⁷ Hierauf soll später bei der detaillierten



Abbildungung 5.33: Fotografische Aufnahmen einer CdTe-Hydrogeldispersion vor und nach Zugabe einer TGA-Lösung unter a) Tageslicht und b) UV-Licht (365 nm).

Beschreibung des Gelierungsmechanismus genauer eingegangen werden.

In Abbildung 5.34b sind die Fluoreszenzspektren der Gelprobe in Abhängigkeit von der Menge an zugegebener TGA-Lösung gezeigt. Auch diese Spektren wurden hinsichtlich ihrer Verdünnung korrigiert, sodass sich die Intensitäten direkt miteinander vergleichen lassen. Dabei fällt auf, dass bereits eine geringe Zugabe an TGA-Lösung (20 μ L) eine Erhöhung der Fluoreszenzintensität bewirkt, diese allerdings im weiteren Verlauf der Zugabe wieder abnimmt. Dieses Verhalten ist untypisch, da man eigentlich erwarten sollte, dass beim Aufbrechen des Gelnetzwerkes und Redispergieren der CdTe-NP die zuvor beschriebenen, die Fluoreszenzintensität vermindernenden Effekte (vgl. Abschnitt 5.4.1) außer Kraft gesetzt werden und somit die Intensität weiter steigt. Da das entgegengesetzte Verhalten beobachtet wird, muss der vermeintliche Überschuss an TGA neben dem Aufbrechen der Gelstruktur noch einen weiteren, nachteiligen Effekt auf die Fluoreszenz haben, welcher sich im Rahmen dieser Arbeit und dem Umfang der hier gezeigten Messungen nicht aufklären ließ. Die Blauverschiebung des Fluoreszenzmaximums hingegen lässt sich mit dem Ablösen oberflächennaher Telluratome und der daraus folgenden Verkleinerung des anorganischen Partikelkerns erklären.

Basierend auf den bisher gezeigten Ergebnissen sowie dem Stand der Forschung lässt sich für die photochemische Gelierung der CdTe-NP ein umfassender Mechanismus beschreiben. In Abbildung 5.35 ist dieser schematisch dargestellt.

Im ersten Schritt erfolgt die photonische Anregung des CdTe-NP mithilfe eines Lichtquants geeigneter Wellenlänge, üblicherweise im UV-Bereich. Dabei kommt es zur Anhebung eines Elektrons vom Valenz- (VB) ins Leitungsband (LB), was eine räumliche Ladungstrennung zur Folge hat. Es bildet sich ein Exziton, das heißt ein Elektron-Loch-Paar im angeregten Nanopartikel.

In Gegenwart von im System gelösten Sauerstoff kann es neben weiteren Relaxationsmöglichkeiten des Exzitons zu einer photokatalytischen Oxidation des am Nanopartikel gebundenen Thiol-Stabilisators kommen. Dabei rekombiniert das im Valenzband befindliche Loch mit einem Elektron des Thiols. Sauerstoff kann das im Leitungsband überschüssige Elektron abstrahieren und setzt sich mit Wasser zu Hydroxidionen um. Es wurde gezeigt, dass die Diffusion des Sauerstoffs durch die Liganbenhülle zum anorganischen Nanopartikel der geschwindigkeitsbestimmende Schritt

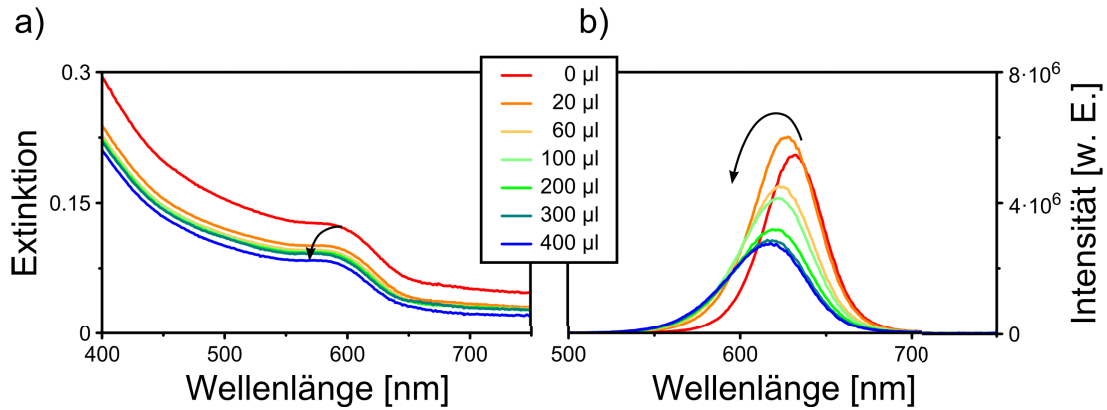


Abbildung 5.34: Verlauf der a) UV-Vis- und b) Fluoreszenzspektren einer CdTe-Hydrogelsuspension infolge der Zugabe einer TGA-Lösung. In beiden Fällen wurden die Spektren bezüglich ihrer Verdünnung korrigiert, um eine direkte Vergleichbarkeit der Extinktionen beziehungsweise Intensitäten untereinander zu ermöglichen.

dieser photokatalytischen Reaktion ist.²⁵¹ Betrachtet man die Reihe unverzweigter ω -Mercaptocarbonsäuren als NP-Stabilisatoren, so verringert sich diese Diffusionsbarriere mit abnehmender Kettenlänge. Insofern ist TGA als Ligand der CdTe-NP eine geeignete Wahl, da hierbei die Destabilisierung vergleichsweise zügig gelingt. Die Diffusion des Sauerstoffs erklärt auch die Notwendigkeit, das Kolloidgemisch bei der Bestrahlung zu rühren, da hierbei Diffusionsschichten verkleinert und damit der Transport des Sauerstoffs beschleunigt werden.

Schritt 2 bezieht sich auf die Folgereaktion des oxidierten Thiol-Stabilisators. In welcher Form er unmittelbar nach der Oxidation vorliegt, ist bisher nicht geklärt. In dieser Darstellung wird von einer radikalischen Form, dem Thiolat-Radikal, ausgegangen. Dieses reagiert anschließend mit einem weiteren solchen Radikal zu einem Disulfid.²⁵¹ Ist dieses Disulfid schlecht wasserlöslich, neigt es zur Ausbildung einer mizellaren Struktur, was sich wiederum stabilisierend für die CdTe-NP und damit ungünstig für die angestrebte Gelierung auswirkt. Für den Disulfidabkömmling, welcher sich bei der Photooxidation von Mercaptopropionsäure auf einem Halbleiter-NP bildet, wurde eine moderate Wasserlöslichkeit gefunden, sodass es zu keiner Mizellbildung kam.²⁵¹ Folglich sollte das in Abbildung 5.35 dargestellte, vom TGA abstammende Disulfid aufgrund der kürzeren C-Kettenlänge ebenfalls bereits ausreichend wasserlöslich sein.

Durch die photokatalytische Oxidation des Thiol-Stabilisators entstehen auf dem CdTe-NP freie unkomplexierte Cd^{2+} -Ionen. Diese werden aufgrund verschiedener Komplexbildner, welche sich in der Lösung befinden (TGA oder das zugehörige Disulfid) vom Nanopartikelkern abgezogen und solvatisiert (Schritt 3). Damit kommt es zu einer ersten Verkleinerung des anorganischen Partikelkerns, welche sich durch die zuvor beschriebene Blauverschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden (vgl. Abschnitt 5.4.1) beobachten lässt.

Durch das Entfernen der Cd^{2+} -Ionen von der Partikeloberfläche befinden sich auf dieser nun vornehmlich Te^{2-} -Spezies. Bei weiterer Bestrahlung können diese im Anschluss ebenfalls oxidiert werden.⁹⁷ Dabei erfolgt zwischen den oberflächennahen

Telluratomen eine Ausbildung homonuklearer Bindungen. Da diese auch zwischen den Nanopartikeln ausgebildet werden können, kommt es zur Vernetzung der Partikel untereinander, das Hydrogel entsteht (Schritt 4). Das Auftreten von homonuklearen Einfachbindungen ist dabei für das Element Tellur nicht unüblich und auch vielfach beschrieben.²⁷²

Ausgehend vom Hydrogel kann durch wenige präparative Schritte inklusive einer überkritischen Trocknung das Aerogel hergestellt werden (Schritt 5). Hierauf wird im Abschnitt 5.4.2 detailliert eingegangen. Alternativ besteht die Möglichkeit, das Hydrogelnetzwerk wieder aufzubrechen. Bei dieser zuvor beschriebenen Reversibilität der Gelierung wird der Hydrogelsuspension erneut der Thiol-Stabilisator TGA zugefügt. TGA ist in der Lage, die Tellurbrücken zwischen den Nanopartikeln reduktiv zu spalten. Dabei werden Telluratome von der Partikeloberfläche abgelöst und gehen als Telluride in Lösung. In wässriger Lösung sind diese allerdings nicht stabil und werden zügig vermutlich zu Telluraten oxidiert. Erneut wird also der anorganische Kern des CdTe-Nanopartikels verkleinert. Dies konnte auch in den spektroskopischen Untersuchungen zur Reversibilität anhand der beobachteten hypsochromen Verschiebung belegt werden. Das CdTe-NP wiederum liegt erneut mit einem Thiol-Liganden stabilisiert vor, was dem Ausgangspunkt des gezeigten Mechanismus entspricht.

Die Rolle der Metall-NP bei einer solchen Gelierung ist mit den gezeigten Untersuchungsmethode nicht endgültig aufzuklären. Vermutet wird, dass diese bis Schritt 4 parallel in Lösung vorliegen, ohne Einfluss auf den Gelierungsprozess zu nehmen. Da der Moment der Hydrogelausbildung sehr abrupt eintritt, werden die Metall-NP zu diesem Zeitpunkt vermutlich einfach in die sich schnell bildenden Partikelagglomerate miteingebaut. Ein leichter Einfluss auf die Gelierungsdauer konnte beobachtet werden, wenn die Metallpartikelkonzentration sehr hoch gewählt wurde (vgl. Abschnitt 5.4.1). Deren erhöhte Absorption des eingestrahnten Lichts sorgt dafür dass der photokatalytische Abbau des Thiol-Stabilisators auf den CdTe-NP gehemmt wird und sich damit die gesamte Gelierungsdauer nicht mehr weiter verkürzt.

Chemische Gelierung durch Zugabe von H_2O_2

Die bisher beschriebenen Gelierungsversuche basierten stets auf der photochemischen Destabilisierung der Nanopartikel, das heißt auf einer Gelbildung durch intensive Bestrahlung mit einer externen Lichtquelle. Im Rahmen der Diplomarbeit von B. MÄRKER wurde darüber hinaus eine weitere Gelbildungsmethode angewendet, die chemische Destabilisierung der Partikel durch Zugabe von H_2O_2 .¹⁹⁸ Synthetische Details zu dieser Gelierungsmethode finden sich in Abschnitt 4.1.17.

Die Verwendung von H_2O_2 zur Gelierung von Nanopartikeln wurde bereits in der Vergangenheit mehrfach beschrieben. Dabei wurden vornehmlich Lösungen von Halbleiter-NP^{78, 81, 82, 87–89} mitunter aber auch Lösungen von Metall-NP¹¹² destabilisiert. Häufig wurde dabei die große Bedeutung der Menge an zugegebenem Oxidationsmittel H_2O_2 diskutiert. Diese beeinflusst sehr stark die Dauer der Gelierung, die Morphologie des resultierenden Gels sowie dessen optische Eigenschaften.^{84, 109, 112} Dieses Zusammenspiel wurde mitunter als sehr nachteilig beschrieben. Zügige Gelierungen gelingen bei vergleichsweise hohen H_2O_2 -Konzentrationen. Allerdings gehen diese häufig mit einer Verschlechterung der Halbleiter-NP-Eigenschaften einher. Da-

5.4 Darstellung gemischter Hydro- und Aerogele aus Halbleiter- und Metallnanopartikeln

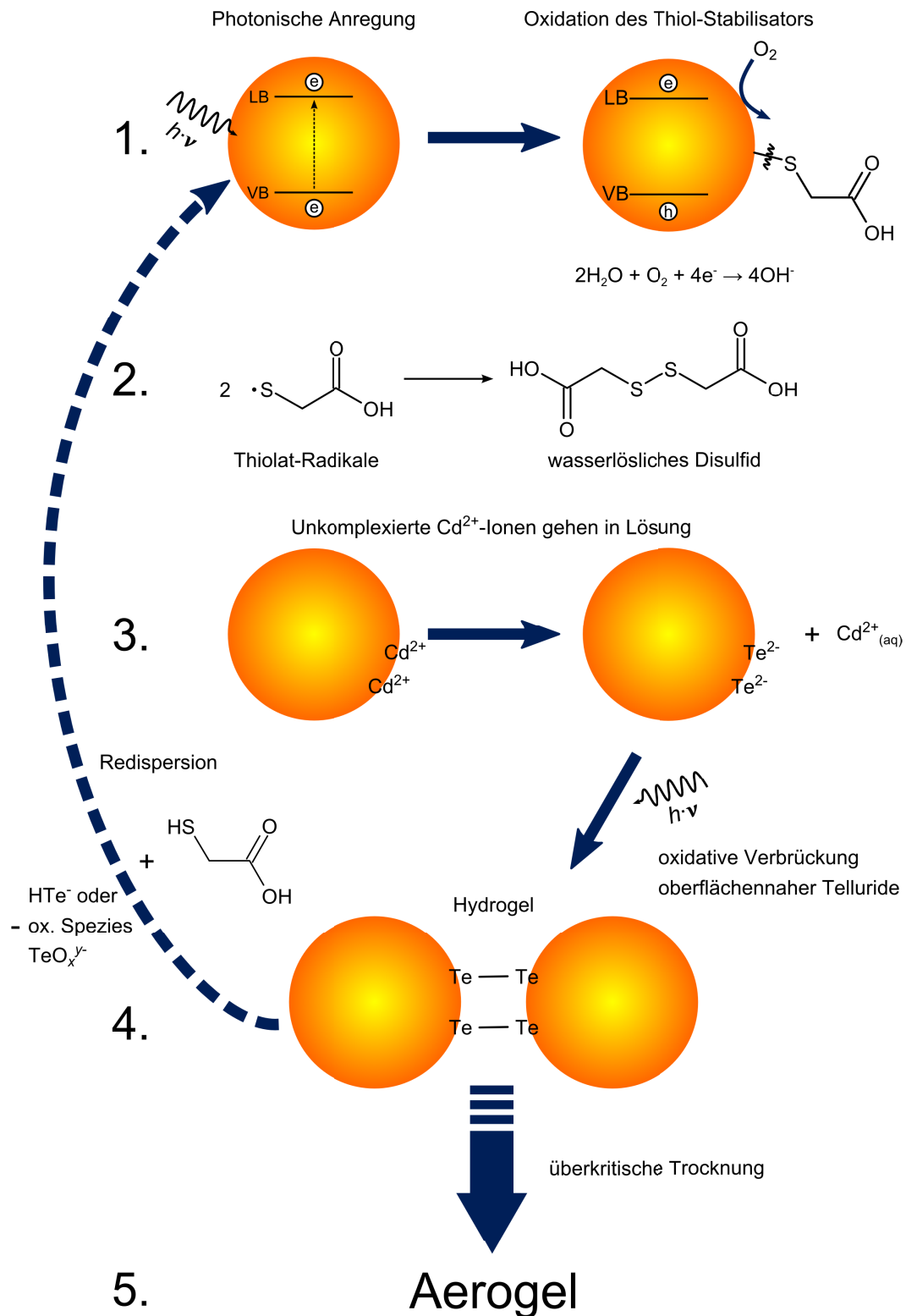


Abbildung 5.35: Schematische Darstellung des Mechanismus der mehrstufigen Aerogelsynthese mithilfe der photooxidativen Destabilisierung.

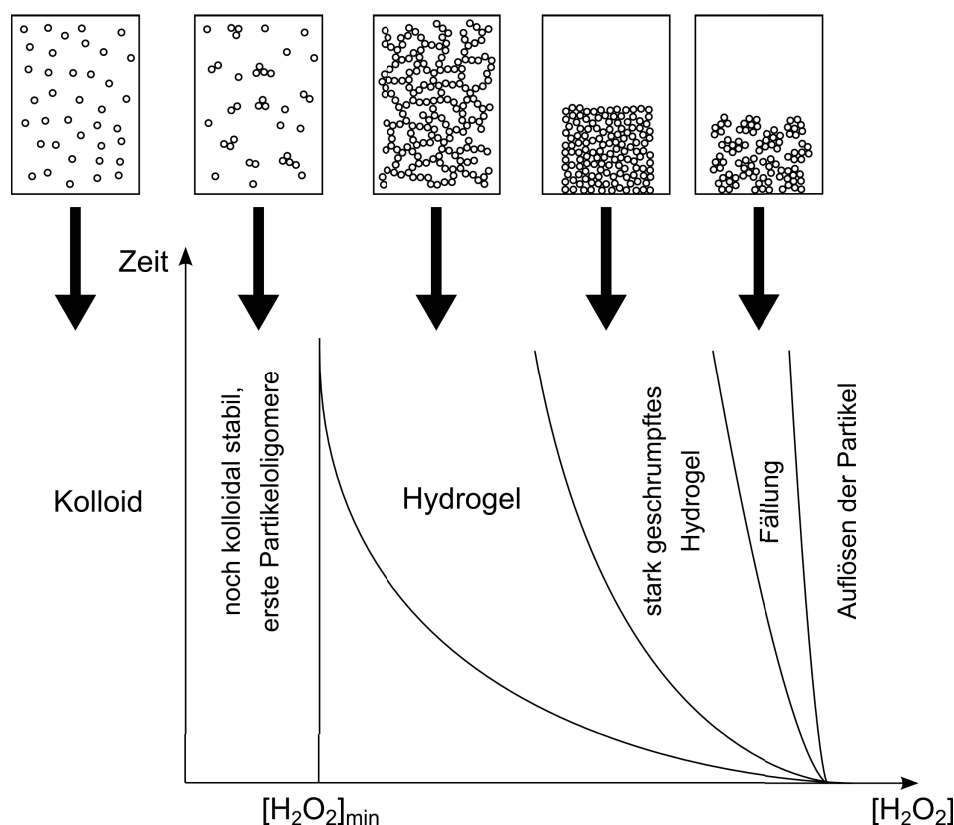


Abbildung 5.36: Einfluss der H_2O_2 -Konzentration auf das zeitliche Verhalten einer Kolloidlösung. In Abhängigkeit der zugegebenen H_2O_2 -Menge können verschiedene Morphologien erreicht werden.

bei kommt es zu einem oxidativen Abbau des anorganischen Partikels, wodurch sich die Fluoreszenzintensität verringert oder vollständig gequenchet wird. Im Extremfall kann es zu einem kompletten Auflösen der NP kommen.¹⁰⁹ Aus diesem Grund werden meist sehr stark verdünnte H_2O_2 -Lösungen zur Destabilisierung eingesetzt. Dadurch kann eine schonende Gelierung erreicht werden, bei welcher sich hochporöse Netzwerke bilden, die verwendeten Partikel nicht angegriffen werden und daher die optischen Eigenschaften erhalten bleiben. Allerdings dauern solche Gelierungen ungünstigerweise sehr lang. Häufig werden Gelierungsdauern von 2–3 Wochen angegeben.^{89,109} Bei einer von uns durchgeführten Blindprobe, ein reines CdTe-Kolloid mit geringstmöglicher H_2O_2 -Zugabemenge zu gelieren, konnte dies bestätigt werden. Die Gelierung dauerte etwa 3 Wochen. Das Zusammenspiel der verschiedenen Faktoren ist in einer früheren Arbeit von T. GACOIN *et al.* detailliert beschrieben worden.⁸⁴ Abbildung 5.36 basiert auf dieser Veröffentlichung und veranschaulicht die angesprochenen Aspekte.

Mithilfe der H_2O_2 -Destabilisierung wurden eine Vielzahl gemischter Gele hergestellt. Eine Übersicht darüber findet sich in Tabelle 5.10. Angegeben sind erneut die Gelierungsdauern der Kolloidgemische. Diese bewegen sich im Bereich von 18–36 Stunden. Die Gelierung mit H_2O_2 ist also im Vergleich zur photochemischen Destabilisierung deutlich langsamer. Eine Ausnahme stellt erneut die Pd-NP-enthaltende Kolloidmischung mit dem höchsten Metallgehalt dar. Hier dauerte die Gelierung

Partikelverhältnis			
CdTe:Metall	Au	AuPd25	Pd
160:1	36 h	24 h	22 h
80:1	26 h	21 h	24 h
40:1	18 h	26 h	28 h
14:1	24 h	36 h	168 h

Tabelle 5.10: Durch chemische Destabilisierung mit H_2O_2 erhaltene Gelserien der Kombination von CdTe- mit verschiedenen Metall-NP bei variablen Partikelverhältnissen. Angegeben ist die Gelierungsdauer der Kolloidgemische. Zum Vergleich: Die Destabilisierung eines reinen CdTe-Kolloids mittels H_2O_2 dauerte etwa 3 Wochen.

mit etwa 7 Tagen noch länger, vermutlich hervorgerufen durch eine zu niedrige Konzentration der Pd-NP-Lösung. Dies konnte auch bereits bei der photochemischen Gelierung beobachtet werden (vgl. Tabelle 5.9).

Im Vergleich zu den bisher beschriebenen Gelierungsdauern reiner Halbleiterkolloide von mehreren Wochen, erfolgen die von uns durchgeführten Destabilisierungen der Metall-Halbleiter-Kolloidmischungen deutlich schneller. Daher kann geschlussfolgert werden, dass die Metall-NP eine beschleunigende Wirkung auf den Gelierungsprozess haben. Sehr wahrscheinlich helfen sie bei der radikalischen Zersetzung des H_2O_2 .^{273,274} Die so erzeugten Hydroxyl-Radikale wiederum können mit den auf der CdTe-Oberfläche gebundenen TGA-Molekülen reagieren, sodass sich entsprechend dem Photooxidationsmechanismus (vgl. Abbildung 5.35) Disulfide bilden.^{97,251} Diese Vermutung wird auch durch frühere Beobachtungen gestützt, bei denen Thiole mithilfe von H_2O_2 zu Disulfiden oxidiert wurden.²⁷⁵

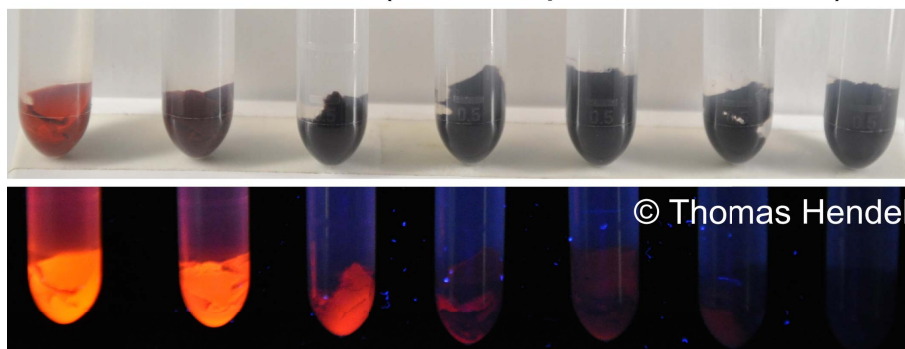
Es lässt sich festhalten, dass die Verwendung von Metall-NP einen synergetischen Effekt bei der Gelherstellung mithilfe von H_2O_2 hat. Neben der Erzeugung eines interessanten Hybridnetzwerkes, welches eine gesteigerte photokatalytische Aktivität verspricht, gelingt die Gelierung deutlich schneller und mit vergleichsweise niedrigen H_2O_2 -Konzentrationen. Dadurch wird eine schonende Destabilisierung ermöglicht.

5.4.2 Zentrifugation, Acetonaustausch und überkritische Trocknung

Die vollständige Gelierung, sowohl bei der photochemischen als auch bei der H_2O_2 -Destabilisierung, zeigt sich durch eine deutliche Flockenbildung im Kolloid sowie eine Zunahme der Viskosität. Im unmittelbaren Anschluss werden die Proben einer moderaten Zentrifugation ($800 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1} \approx 59 g$) ausgesetzt. Die dabei wirkenden Kräfte reichen nicht aus, um die Gelpartikel vollständig zu einem Festkörper zu präzipitieren, wohl aber um den viskosen Gelkörper deutlich zu verdichten und zu verfestigen. Dabei entstehen leicht komprimierte Hydrogele, deren weitere Handhabung sich deutlich einfacher darstellt.

In Abbildung 5.37 sind fotografische Aufnahmen zweier resultierender Hydrogelreihen nach der Zentrifugation unter Tageslicht und unter UV-Anregung gezeigt. Die

a) CdTe- + Au-NP (G1-G7, photochemisch)



Zunahme Metallgehalt

b) CdTe- + AuPd25-NP (H_2O_2)

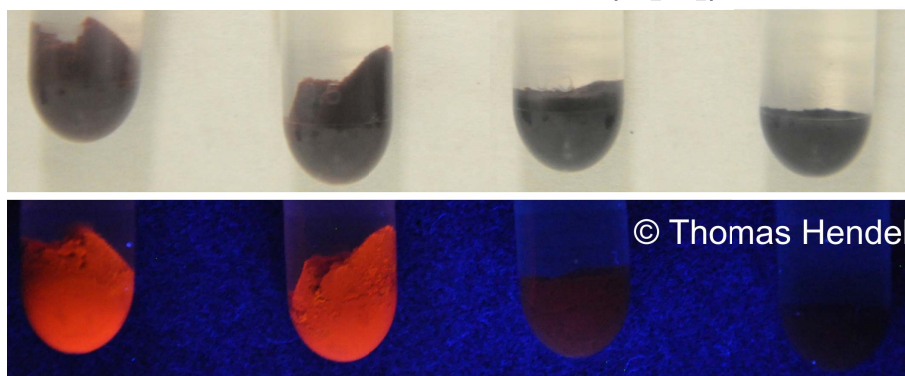


Abbildung 5.37: Fotografische Aufnahmen von a) photochemisch und b) durch Zugabe von H_2O_2 hergestellten Hydrogelreihen unter Tages- und UV-Licht (365 nm)

beiden Reihen stehen dabei exemplarisch für Gele, welche aus photochemischer und H_2O_2 -Destabilisierung erhalten wurden. Die Hydrogele zeigen sich als voluminöse Festkörper, deren Farbe bei hohen CdTe-NP-Anteilen noch rötlich ist, bei Zunahme des Metall-NP-Anteils allerdings ausnahmslos schwarz erscheint. Unter UV-Anregung zeigen die CdTe-reichen Gele noch eine deutliche Fluoreszenz. Diese vermindert sich allerdings mit zunehmendem Metallanteil und verschwindet schließlich völlig. Dieses Verhalten konnte durchweg bei allen hergestellten, gemischten Gelproben beobachtet werden. Die Tatsache, dass die für die CdTe-NP typische Fluoreszenz auch in den Hydrogelen vorhanden ist, belegt, dass trotz der Bildung eines nanopartikulären Netzwerkes die außergewöhnlichen quantenmechanischen Eigenschaften der Nanopartikel erhalten bleiben.

Nach der Zentrifugation wird ein Lösungsmittelaustausch durchgeführt. Dabei

5.4 Darstellung gemischter Hydro- und Aerogele aus Halbleiter- und Metallnanopartikeln

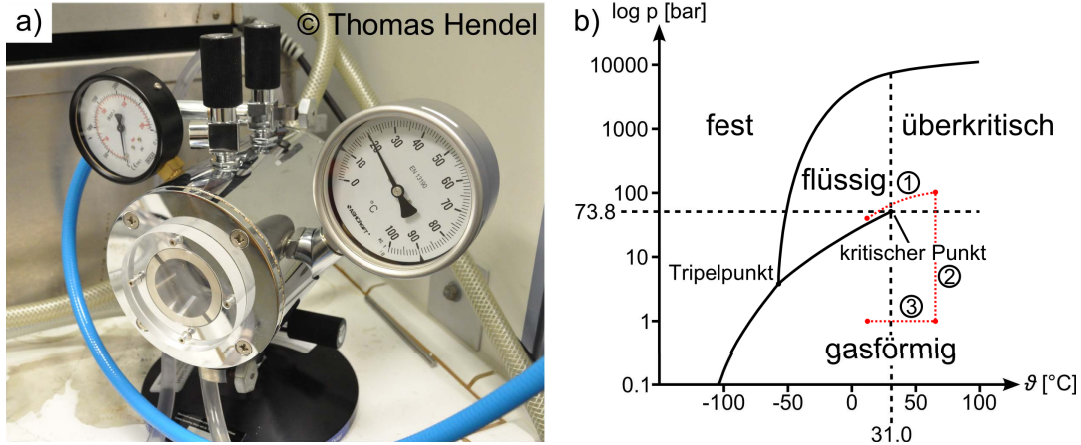


Abbildung 5.38: a) Der für die überkritische Trocknung verwendete Autoklav E3100 (LOT QuantumDesign). b) Das Druck-Temperatur-Phasendiagramm von CO₂. Die rote Markierung zeigt den Verlauf der überkritischen Trocknung.

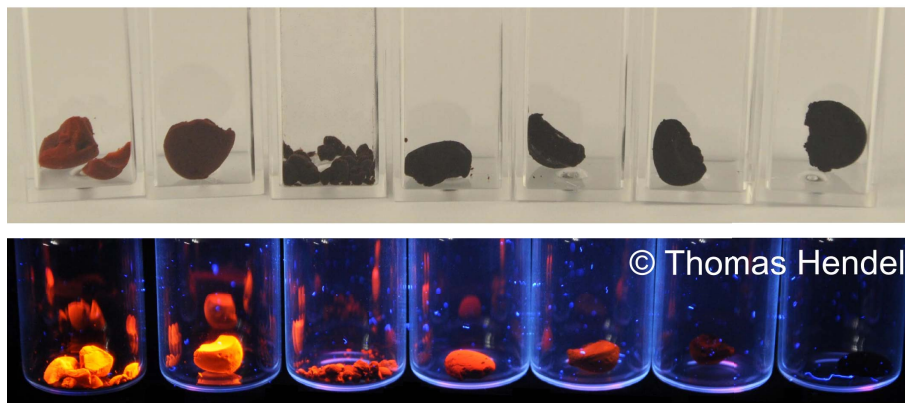
wird das ursprünglich im Hydrogel enthaltene Wasser gegen Aceton ausgetauscht. Dieser Schritt ist für die anschließende überkritische Trocknung vorbereitend notwendig. Bei dieser wird flüssiges CO₂ eingesetzt, welches allerdings in diesem Aggregatzustand nicht mit Wasser mischbar ist. Die Verwendung von Aceton hingegen löst das Problem, da sich dieses mit CO₂ problemlos mischt. Eine detaillierte Beschreibung des Lösungsmittelaustauschs in den Gelproben findet sich in Abschnitt 4.1.18.

Bei der überkritischen Trocknung wird ein Lösungsmittel bei hohem Druck und erhöhter Temperatur in einen überkritischen Zustand gebracht. Hierzu wird ein Autoklav verwendet (vgl. Abbildung 5.38a). Apparative und experimentelle Details zur überkritischen Trocknung finden sich in Abschnitt 4.2.12.

Als überkritisches Fluid wird CO₂ verwendet. Dieses hat den Vorteil, einen bereits bei vergleichsweise milden Bedingungen erreichbaren kritischen Punkt zu besitzen. Dadurch entsteht beispielsweise keine zusätzliche thermische Belastung für die NP im Gelnetzwerk. In Abbildung 5.38b ist das Druck-Temperatur-Phasendiagramm von CO₂ gezeigt. Die kritische Temperatur liegt bei 31 °C, der kritische Druck bei 73,8 bar. Oberhalb dieser Werte liegt CO₂ als überkritisches Fluid vor. In diesem Zustand lassen sich Flüssig- und Gasphase nicht mehr voneinander unterscheiden. Dadurch sinkt die Oberflächenspannung und es treten keine Grenzflächen zwischen flüssiger und Gasphase auf. Bei konventionellen Trocknungstechniken erzeugen diese sich bildenden Menisken in der Porenstruktur des Gelnetzwerkes Kapillarkräfte, das heißt eine starke mechanische Belastung für das umgebende Gel. Dabei kommt es zur starken Verformung bis hin zur Zerstörung der Netzwerkstruktur, es werden Xerogele erzeugt. Bei der überkritischen Trocknung hingegen bleibt diese Meniskenbildung aus. Das Hydrogel kann also unter Erhalt seiner Poren- und Netzwerkstruktur in ein Aerogel überführt werden.

In Abbildung 5.38b ist der Verlauf der überkritischen Trocknung rot markiert. Zunächst wird der Autoklav mit flüssigem CO₂ befüllt (1). Durch Erwärmung der Apparatur geht das CO₂ in den überkritischen Zustand über (2). Wird der Druck

a) CdTe- + Au-NP (G1-G7, photochemisch)



Zunahme Metallgehalt

b) CdTe- + AuPd25-NP (H_2O_2)

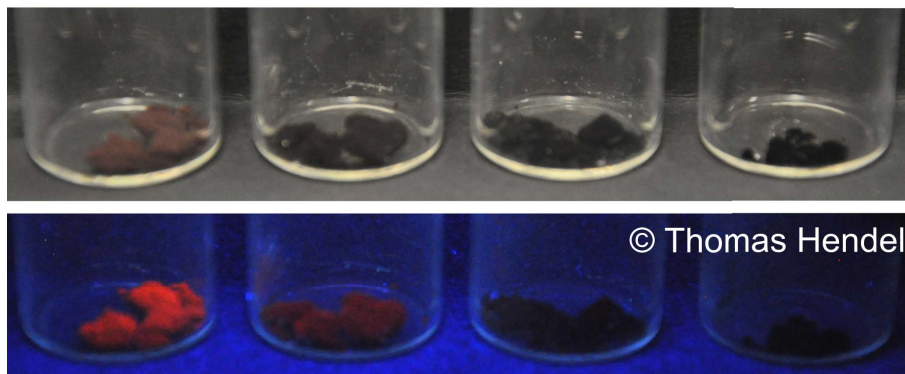


Abbildung 5.39: Fotografische Aufnahmen jeweils unter Tages- und UV-Licht (365 nm) von a) photochemisch und b) durch Zugabe von H_2O_2 hergestellten Aerogelreihen.

5.4 Darstellung gemischter Hydro- und Aerogele aus Halbleiter- und Metallnanopartikeln

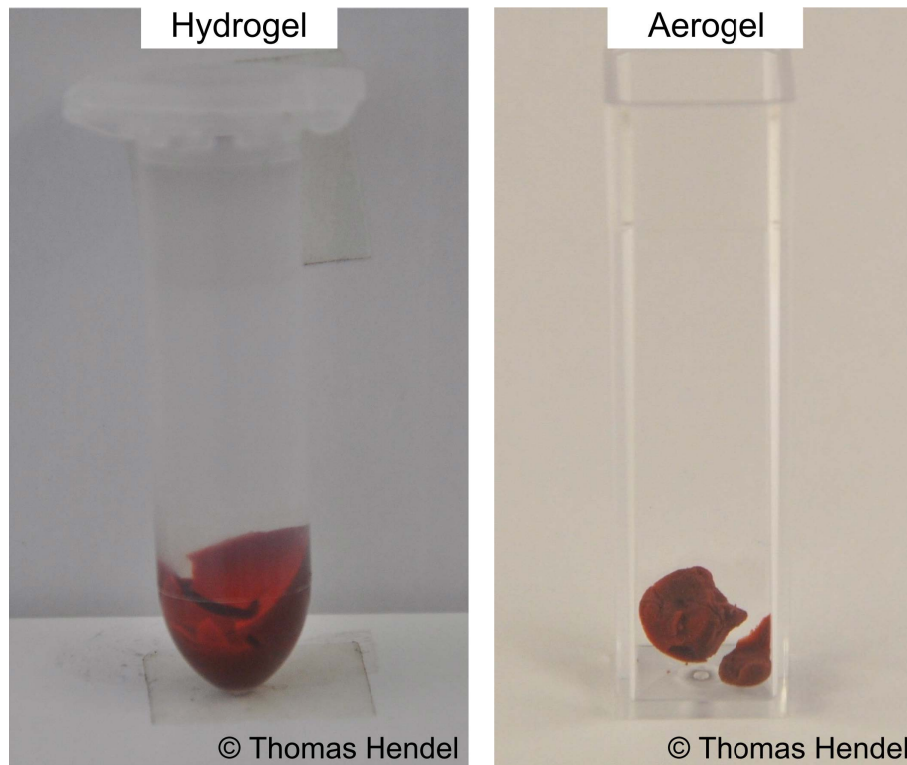


Abbildung 5.40: Der Vergleich von Hydro- und Aerogelstadium der Probe G1 (Cd-Te- und Au-NP, photochemisch) zeigt den bei der überkritischen Trocknung auftretenden leichten Volumenverlust.

bei konstanter Temperatur gemindert, erfolgt der Übergang in gasförmiges CO_2 (3). Dabei wird die Siedepunktskurve nicht überschritten, wodurch wie oben beschrieben keine Phasengrenzflächen auftreten. Nach vollständigem Ablassen des Gasvolumens wird das System auf Raumtemperatur abgekühlt und die erhaltenen Aerogele können entnommen werden (4).

Die resultierenden Aerogele zeigen sich als makroskopische, selbsttragende Festkörper. Ihre optischen Eigenschaften sind erneut wie bei den Hydrogelen (vgl. Abbildung 5.37) stark von der Nanopartikelzusammensetzung abhängig. In Abbildung 5.39 sind fotografische Aufnahmen zweier resultierender Aerogelreihen unter Tages- und UV-Licht gezeigt. Dabei wurden erneut exemplarisch je eine Reihe aus der photochemischen und der H_2O_2 -Destabilisierung ausgewählt. Erneut ist erkennbar, dass die Aerogele bei hohen CdTe-NP-Anteilen eine rote beziehungsweise rötliche Färbung aufweisen, welche durch die Absorption dieser NP hervorgerufen wird. Mit steigendem Metall-NP-Anteil zeigen die Aerogele ausnahmslos eine schwarze Färbung. Unter UV-Anregung ist erneut die rötliche Fluoreszenz der CdTe-NP erkennbar, welche mit steigendem Metallanteil verschwindet. Es lässt sich also festhalten, dass die nach der überkritischen Trocknung erhaltenen Aerogele noch die optischen Eigenschaften, welche von ihren Nanopartikelbausteinen herrühren, besitzen. Allerdings kann festgestellt werden, dass diese Eigenschaften im Vergleich zum Hydrogelstadium schwächer ausgeprägt sind. Die Rotfärbung im Tageslicht ist schwächer und auch die Fluoreszenzintensität bei UV-Anregung ist geringer.

Weiterhin fällt auf, dass der Übergang vom Hydro- zum Aerogel mit einem leichten Volumenverlust des Gelkörpers einhergeht. In Abbildung 5.40 sind beide Gelstadien der selben Probe gegenübergestellt, wodurch sich die Volumina beider Gelnetzwerke vergleichen lassen. Eine grobe Abschätzung ergibt eine Volumenverringerung von etwa 30 %. Der Hauptgrund hierfür ist sehr wahrscheinlich im Trocknungsprozess zu suchen. Wird beim Acetonaustausch das in den Poren enthaltene Wasser nicht vollständig entfernt, bleibt es auch bei der überkritischen Trocknung im Gelnetzwerk vorhanden. Später kann dieses Wasser durch herkömmliches Verdunsten die Gelstruktur verlassen und dabei durch die auftretenden Kapillarkräfte zu einer teilweisen Zerstörung der Porenstruktur und damit einer Schrumpfung des Gelnetzwerkes führen.

5.5 Charakterisierung der hergestellten Hydro- und Aerogele

In den vorangegangenen Kapiteln 5.1 und 5.2 wurde die Synthese Thiol-stabilsierter CdTe-NP sowie verschiedener MSA-stabilsierter Edelmetall-NP beschrieben. Deren Selbstanordnung in gemischte Gelnetzwerke durch die kontrollierte Destabilisierung mithilfe intensiver Bestrahlung oder der Zugabe von H_2O_2 wurde in Abschnitt 5.4 dokumentiert. Eine Vielzahl gemischter Gele konnte so präpariert werden. CdTe-NP wurden dabei mit Gold-, Palladium- und bimetalischen Au/Pd-NP in variablen Partikelverhältnissen kombiniert.

Nach Partikelsynthese und gemeinsamer Gelierung folgt in diesem Abschnitt die Charakterisierung der hergestellten Gele. Dabei werden verschiedene Gesichtspunkte betrachtet. Die Struktur und Morphologie der Gele wurden mithilfe elektronenmikroskopischer Aufnahmen dokumentiert. Dabei dienen REM-Aufnahmen zur Beschreibung und Verbildlichung der Netzwerk- und Porenstruktur in einem größeren Maßstab von einigen Mikrometern, während anhand von TEM-Bildern die Gelstruktur und Elementverteilung auf Partikelebene beschrieben wird. Die Elementarzusammensetzung wurde durch STEM-EDX-Analysen sowohl integral für das gesamte Gelnetzwerk als auch orts aufgelöst ermittelt und mit den theoretischen Werten der zusammengegebenen Kolloide verglichen.

Eine Abschätzung der Dichte wurde ebenfalls durchgeführt. In Kombination mit einer Porositätsmessung mithilfe der N_2 -Adsorption werden so Aussagen zur spezifischen inneren Oberfläche, dem Gesamtporenvolumen und der Porengrößenverteilung getroffen. Abschließend wird die Untersuchung der optischen Eigenschaften der hergestellten Gele beschrieben. Hierbei kamen die Methoden der diffusen Reflexionsmessung, der Fluoreszenzspektroskopie sowie der Fluoreszenzlebensdauermessung zum Einsatz.

5.5.1 Struktur und Morphologie der Gele

Mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie lässt sich die Aerogelstruktur im Auflösungsbereich einiger hundert Nanometer untersuchen. Dadurch können qualitative Aussagen zur Form des Netzwerkes und der Porosität getroffen werden. Exempla-

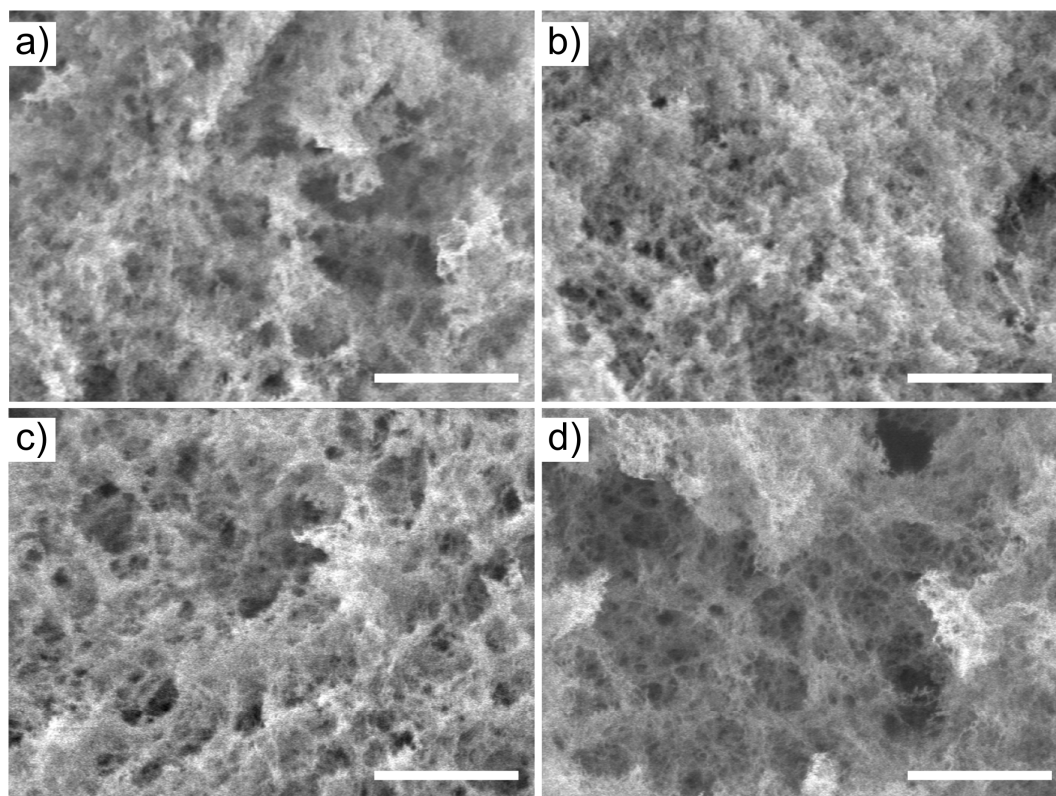


Abbildung 5.41: REM-Aufnahmen der photochemisch hergestellten Aerogele a) G1, b) G3, c) G5 und d) G7 aus der CdTe-Au-NP-Reihe. Die Größenbalken entsprechen 1 μm .

risch wurde die aus CdTe- und Au-NP bestehende, photooxidativ hergestellte Aerogelreihe untersucht. REM-Aufnahmen hierzu finden sich für die Proben G1, G3, G5 und G7 in Abbildung 5.41. Entsprechend sind REM-Aufnahmen der Gele G2, G4 und G6 in Abbildung 7.5 im Anhang zu finden. Experimentelle und apparative Details zu den REM-Messungen finden sich in Abschnitt 4.2.13. Anhand der REM-Aufnahmen wird deutlich, dass die Aerogele eine stark verzweigte, zusammenhängende 3-dimensionale Struktur aufweisen, welche von riesigen Freiräumen im makroporösen Größenbereich durchdrungen wird. Diese Struktur und ihre enorme Porosität zeigt sich bei allen untersuchten Gelproben. Es kann also festgehalten werden, dass die resultierende Morphologie bei der Gelbildung nicht von der Art und Menge der eingesetzten NP-Bausteine abhängig ist.

Weiterhin wurden die synthetisierten Aerogele mittels TEM-Aufnahmen untersucht. Hierbei wurden höhere Vergrößerungen (etwa Faktor 10 im Vergleich zu REM-Aufnahmen) genutzt, wodurch zusätzlich eine Betrachtung der Gelnetzwerke auf Partikelebene möglich ist. In Abbildung 5.42 sind TEM-Aufnahmen der Proben G1, G3, G5 und G7 der photooxidativ hergestellten, aus CdTe- und Au-NP bestehenden Gelreihe gezeigt. TEM-Bilder der Proben G2, G4 und G6 dieser Gelreihe finden sich entsprechend in Abbildung 7.6 im Anhang. Zum Vergleich sind in Abbildung 7.7 im Anhang auch TEM-Aufnahmen von ebenfalls photochemisch hergestellten Aerogelen aufgeführt, bei denen allerdings die Metallkomponente variiert wurde. Konkret kamen hier die Pd-NP sowie die verschiedenen bimetallische Au/Pd-NP zum Ein-

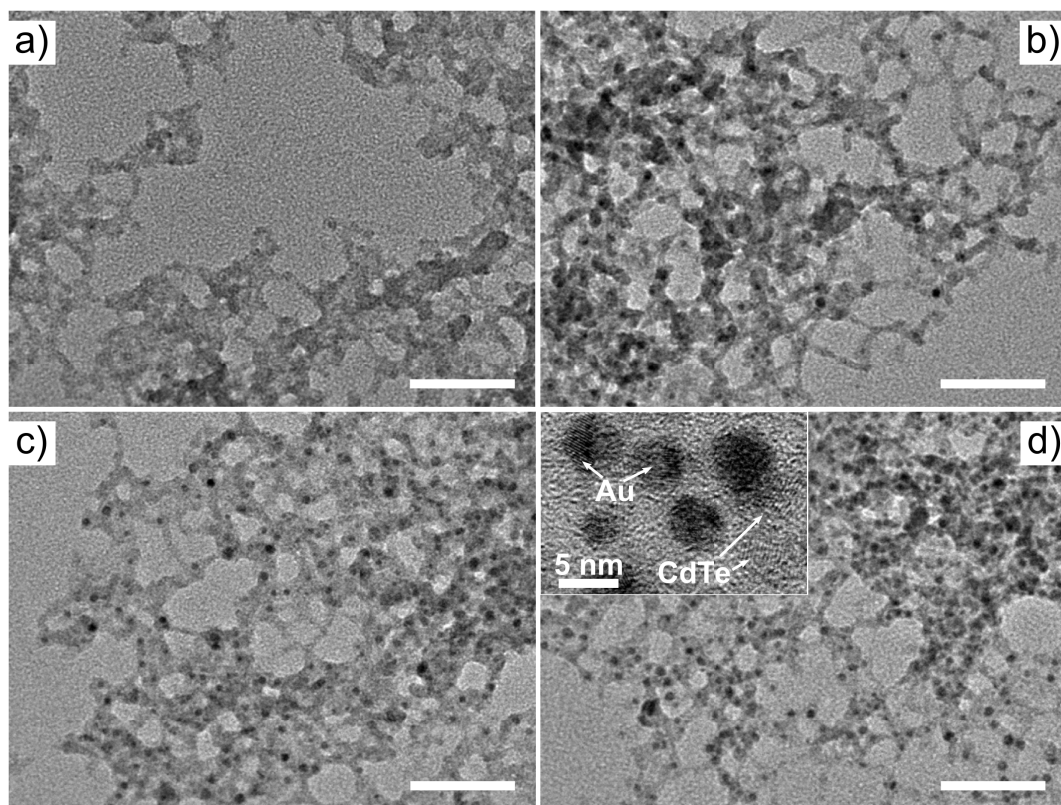


Abbildung 5.42: TEM-Aufnahmen der photochemisch hergestellten Aerogele a) G1, b) G3, c) G5 und d) G7 aus der CdTe-Au-NP-Reihe. Die Größenbalcken entsprechen 50 nm. Die Einfügungen in d) zeigt eine Aufnahme bei größerer Auflösung, wodurch die Kristallinität der im Netzwerk enthaltenen NP belegt wird.

satz. Schließlich wurden Aerogele auch, wie zuvor beschrieben, mittels H_2O_2 -Zugabe hergestellt. TEM-Aufnahmen dieser verschiedene Metall-NP enthaltenden Aerogele finden sich in Abbildung 5.43. Apparative Details sowie Hinweise zur Präparation der Aerogelproben finden sich im Abschnitt 4.2.6. Anhand aller abgebildeten TEM-Aufnahmen wird deutlich, dass die Aerogele stets eine weitverzweigte und hochporöse Struktur aufweisen. Folglich ist die Ausbildung dieser Struktur von der Wahl der eingebauten NP unabhängig.

Weiterhin lassen sich anhand der TEM-Bilder Halbleiter- und Metall-NP voneinander unterscheiden. Die Metall-NP können als vereinzelte, deutlich dunklere Objekte in einem eher hellgrauen, homogen verzweigten CdTe-Netzwerk wahrgenommen werden. Wie im Absatz 5.1.4 beschrieben kann dies hauptsächlich mit der höheren Ordnungszahl und damit der höheren Elektronendichte der Metalle, welche eine stärkere Streuung der Elektronen hervorruft, begründet werden. Die Folge dieser Unterscheidbarkeit ist, dass neben qualitativen auch quantitative Aussagen zur Gelzusammensetzung getroffen werden können. Das wird besonders in Abbildung 5.42 deutlich. In dieser Gelreihe G1–G7 sollte, basierend auf dem Mischungsverhältnis der eingesetzten Kolloide, der GNP-Anteil kontinuierlich steigen. Aus den vier TEM-Aufnahmen wird ersichtlich, dass die Zahl der eingebauten GNP im Aerogelnetzwerk

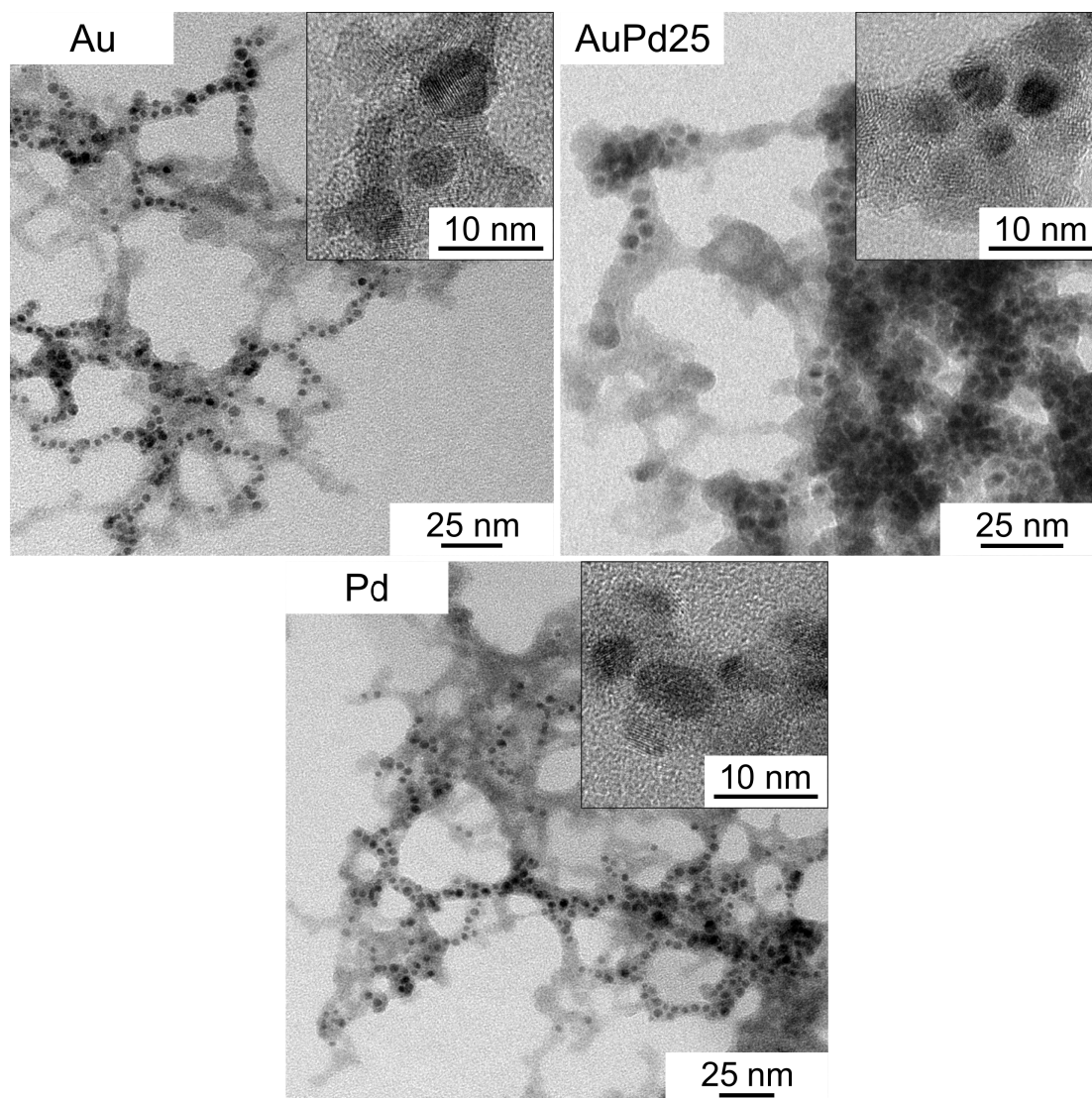


Abbildung 5.43: TEM-Aufnahmen von durch H_2O_2 -Zugabe hergestellten Aerogelen mit unterschiedlicher Metallkomponente. Die Einfügungen zeigen Aufnahmen bei höherer Vergrößerung, wodurch die Kristallinität der im Netzwerk enthaltenen NP belegt wird.

tatsächlich zunimmt. Es kann also an dieser Stelle festgehalten werden, dass sich die finale Partikelzusammensetzung in einem zu synthetisierenden Aerogel auf einfache Weise durch die Zusammengabe der Kolloide einstellen lässt. In Abschnitt 5.5.2 wird dieser Sachverhalt anhand von EDX-Analysen noch einmal quantitativ exakt untersucht.

In Abbildung 5.42d und Abbildung 5.43 sind weiterhin TEM-Aufnahmen bei höherer Vergrößerung als Einfügungen aufgeführt. Zunächst wird deutlich, dass die im Aerogelnetzwerk enthaltenen NP während aller Präparationsschritte, welche zur Synthese der Aerogele nötig sind, ihre Kristallinität behalten. Die sowohl bei den CdTe- als auch bei den Metall-NP deutlich erkennbaren Gitterebenen belegen dies. Eine Auswertung der Gitterebenen in Abbildung 5.42d ergab für ein kontrastreicheres NP einen Wert von 2.3 \AA . Dieser stimmt sehr gut mit dem Literaturwert des Gitterabstands der (111)-Ebene für kubisches Gold von 2.35 \AA überein.¹⁴⁶

Die CdTe-NP im Aerogel liegen ebenfalls in der kubischen Kristallstruktur (Zinkblende-Typ) vor und zeigen demnach keine Veränderung zu den ursprünglich synthetisierten NP.^{140,155} Der ermittelte Wert für den (111)-Gitterebenenabstand in einem CdTe-NP beträgt 3.4 \AA und weicht damit deutlich vom Literaturwert für kubisches CdTe (3.74 \AA) ab.¹⁴⁶ Eine Erklärung kann der bereits zuvor erwähnte partielle Einbau von Schwefelatomen in das CdTe-Kristallgitter während der NP-Synthese oder während des Gelierungsprozesses liefern.^{155,261} Der Ionenradius von Sulfid ist kleiner als der des Tellurids, wodurch sich im Mittel die Elementarzelle und damit auch die einzelnen Gitterebenenabstände verkleinern. Entsprechend liegt der (111)-Gitterebenenabstand im kubischen CdS bei 3.37 \AA .¹⁴⁶

Weiterhin wird aus den Aufnahmen bei höherer Vergrößerung deutlich, dass die NP eng miteinander verbunden vorliegen und dabei draht- oder stäbchenförmige Morphologien ausbilden. Diese Verzweigungen besitzen Durchmesser, welche sich von den Durchmessern der enthaltenen NP (etwa $3\text{--}4 \text{ nm}$) unterscheiden. Diese Aussage steht im Kontrast zur Veröffentlichung von TANG *et al.* zur langsamen Ausbildung von Nanodrähten aus CdTe-NP.²⁵⁰ Darin wiesen die gebildeten Drähte ungefähr den Durchmesser ihrer zum Aufbau benötigten NP auf. Zudem wurde berichtet, dass es bei der Nanodrahtbildung zu einer Umwandlung der Kristallstruktur vom kubischen Zinkblende-Typ zum hexagonalen Wurtzit-Typ kommt. Wie zuvor nachgewiesen, besteht das in dieser Arbeit gebildete Aerogelnetzwerk aus CdTe-NP, welche im Zinkblende-Kristallsystem vorliegen. Eine Phasenumwandlung kann somit ausgeschlossen werden. Darüber hinaus wurde anhand von Ultrazentrifugationsversuchen während der photochemischen Gelierung gezeigt, dass die CdTe-NP lange Zeit separiert vorliegen und erst unmittelbar vor Abschluss der Gelierung erste Agglomerate bilden.¹⁰⁹ Es ist zu vermuten, dass durch dieses plötzliche Einsetzen der Gelierung nicht genügend Zeit für eine Phasenumwandlung der kubischen CdTe-NP zur Verfügung steht und es daher zu einer zufälligen Aneinanderlagerung der Partikel mit beliebiger Orientierung kommt. Diese Interpretation deckt sich sehr gut mit dem in Absatz 5.4.1 vorgestellten Gelierungsmechanismus.

Probe	theor. Massen- verhältnis Cd:Au	EDX-Massen- verhältnis Cd:Au im Aerogel
G1	<i>reines CdTe</i>	<i>reines CdTe</i>
G2	17.7	16.4
G3	6.7	7.4
G4	4.4	5.0
G5	3.0	3.1
G6	1.9	2.2
G7	1.1	1.4

Tabelle 5.11: Gegenüberstellung des theoretischen, aus den Kolloidkonzentrationen berechneten Cd:Au-Massenverhältnisses und des mittels EDX-Analyse gefundenen Cd:Au-Massenverhältnisses für die photochemisch hergestellte, aus CdTe- und Au-NP bestehende Gelreihe G1 – G7

5.5.2 Elementspezifische Zusammensetzung

Im vorhergehenden Abschnitt wurde anhand detaillierter TEM-Aufnahmen gezeigt, dass sich der Metall-NP-Anteil im Aerogelnetzwerk leicht über das initiale Mischungsverhältnis der CdTe- und Au-NP-Lösung vor der Gelierung einstellen lässt. Dieser Sachverhalt sollte noch einmal anhand konkreter Messwerte belegt werden. Hierfür wurden über einem flächenmäßig großen Bereich EDX-Analysen durchgeführt. Der Messbereich betrug dabei mehrere Quadratmikrometer, vergleichbar etwa mit den Aufnahmen in Abbildung 5.41. Als Probenreihe diente erneut die photochemisch hergestellte, aus CdTe- und Au-NP bestehende Gelreihe mit den Proben G1 – G7. Apparative Details zu den EDX-Untersuchungen sind im Abschnitt 4.2.13 zu finden.

Das theoretische Cd:Au-Massenverhältnis der Gelproben G1 – G7 wurden aus den zuvor ermittelten Kolloidkonzentrationen errechnet und bereits in Tabelle 5.8 im Abschnitt 5.4.1 aufgeführt. Diese Werte werden nun mit den experimentell mittels EDX-Analysen ermittelten Cd:Au-Massenverhältnissen verglichen. Eine Gegenüberstellung findet sich in Tabelle 5.11. Der Vergleich der theoretischen Massenverhältnisse mit den experimentell mittels EDX bestimmten Messwerten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Damit ist eindeutig belegt, dass die finale Zusammensetzung des Aerogelnetzwerkes direkt mit dem Mischungsverhältnis der ursprünglich eingesetzten Kolloide korreliert und über dieses eingestellt werden kann. Zu diskutieren ist die Hypothese, dass sich das gesamte enthaltene Cadmium beziehungsweise Gold in den Partikeln befindet. Vor allem für die CdTe-Kolloide ist diese Vereinfachung deutlich fehlerbehaftet, da Cadmiumionen auch außerhalb der NP, gebunden in Komplexen mit dem Stabilisatormolekül TGA, vorliegen können.^{160,161} Diese werden in der Konzentrationsbestimmung des CdTe-Kolloids (vgl. Abschnitt 5.1.3) nicht einbezogen, wohl aber bei der EDX-Analyse detektiert, womit die aufgeführten leichten Abweichungen begründet werden können.

Eine weitere Untersuchung erfolgte an einer durch Zugabe von H₂O₂ hergestellten Aerogelprobe, welche aus CdTe- und bimetallicen AuPd₂₅-NP mit einem Parti-

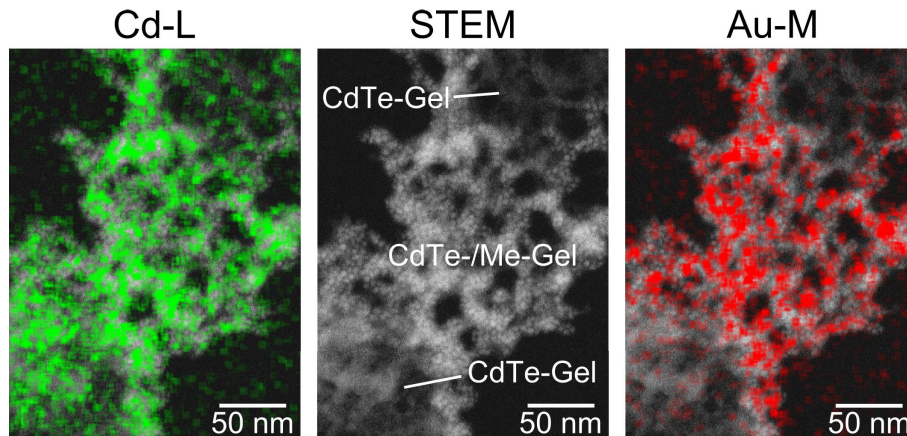


Abbildung 5.44: STEM-Aufnahmen eines mittels H_2O_2 -Zugabe hergestellten gemischten Aerogels, welches CdTe- und bimetallische AuPd25-NP im Verhältnis 40:1 enthält. Die Referenzabbildung mit markierten Gelspezies (Mitte) im Vergleich zu den darübergelegten EDX-Kartierungen für Cd-L (links) und Au-M (rechts).

kelverhältnis von 40:1 besteht (vgl. Tabelle 5.10). Anhand der TEM-Aufnahmen dieser Probe (vgl. Abbildung 5.43) wurde bereits deutlich, dass die Verteilung der Halbleiter- und Metall-NP zwar in einem großen Maßstab als homogen beschrieben werden kann, auf unmittelbarer NP-Ebene lassen sich allerdings mitunter geringfügige Ungleichmäßigkeiten feststellen. So sind Bereiche zu vermuten, in denen das Gelnetzwerk lediglich durch CdTe-NP aufgebaut wird und solche, in denen beide Partikelarten am Strukturaufbau beteiligt sind. Dieser Sachverhalt wurde in den folgenden STEM-EDX-Kartierungen (engl. *mapping*) ausgenutzt. Apparative Details zu den STEM-EDX-Messungen finden sich im Abschnitt 4.2.8.

In Abbildung 5.44 sind die Ergebnisse einer solchen STEM-EDX-Kartierung dargestellt. Untersucht wurde ein Aerogel bestehend aus CdTe- und bimetallischen AuPd25-NP, welches durch Zugabe von H_2O_2 geliert wurde. Im mittleren Bild ist eine STEM-Übersichtsaufnahme gezeigt. Analog der TEM-Abbildung 5.43 sind zwei unterschiedliche Gelbereiche erkennbar, welche durch Markierungen kenntlich gemacht wurden. Dabei handelt es sich einerseits um solche, in denen das Netzwerk nur aus CdTe-NP aufgebaut ist und andererseits solche, bei denen sowohl CdTe- als auch Metall-NP für den Strukturaufbau verantwortlich sind. Die farbig darübergelegten EDX-Kartierungsergebnisse für Cadmium an dessen L-Kante (Abbildung 5.44 links) und Gold an dessen M-Kante (Abbildung 5.44 rechts) bestätigen diese Einschätzung. Während Cd-Signale in der gesamten Gelstruktur zu finden sind, konzentrieren sich die Au-Signale im Zentrum der Abbildung und fehlen in den mit „CdTe-Gel“ markierten Randbereichen. Damit werden die bisherig angewendeten Unterscheidungskriterien in gemischten Gelnetzwerken (verschiedene Kontraste bei TEM-Aufnahmen, Bestimmung der Gitterabstände bei hochauflösten TEM-Bildern) unterstützt und die gefundenen Ergebnisse zweifelsfrei bestätigt. Es lässt sich abschließend feststellen, dass sich STEM-EDX-gekoppelte Untersuchungen als eine leistungsstarke und eindeutige Methode auszeichnen, um verschiedene Materialspezies in einem Gelnetzwerk zu identifizieren und zu unterscheiden.

Elementkante	Nettosignal	Fehler Nettosignal	Atom-%	Fehler Atom-%
Messung 1				
Cd-L	6485	± 90	52.5	± 0.7
Te-L	3816	± 70	28.5	± 0.5
S-K	794	± 34	13.0	± 0.6
Au-M	612	± 33	2.6	± 0.1
Pd-L	391	± 40	3.4	± 0.3
Messung 2				
Cd-L	6942	± 94	53.4	± 0.7
Te-L	3947	± 74	28.0	± 0.5
S-K	920	± 37	14.3	± 0.6
Au-M	509	± 33	2.1	± 0.1
Pd-L	272	± 38	2.2	± 0.3
Messung 3				
Cd-L	11888	± 122	52.5	± 0.5
Te-L	7160	± 96	29.2	± 0.4
S-K	1432	± 44	12.7	± 0.4
Au-M	946	± 40	2.2	± 0.1
Pd-L	729	± 50	3.4	± 0.2

Tabelle 5.12: Ergebnisse der quantitativen Elementaranalyse mittels dreier STEM-EDX-Messungen an einer gemischten, durch H_2O_2 -Zugabe hergestellten Aerogelprobe, welche aus CdTe- und bimetalischen AuPd25-NP im Verhältnis 40:1 besteht. Die Messungen wurden bei geringerer Vergrößerung in einem Bereich von etwa $2\text{ }\mu\text{m} \times 1.5\text{ }\mu\text{m}$ durchgeführt (vgl. Abbildung 7.8 im Anhang).

Desweiteren wurden quantitative STEM-EDX-Untersuchungen durchgeführt. Allerdings ist der in Abbildung 5.44 gezeigte Bereich für diese Untersuchung nur bedingt geeignet. Dieser wurde bewusst gewählt, da hierin ein hoher Anteil metallischer NP sichtbar ist, wodurch einerseits die verschiedenen Bereiche in der EDX-Kartierung klarer deutlich gemacht werden konnten und andererseits eine hohe Signalstärke für Palladium und Gold erhalten wurde. Für quantitative Aussagen hingegen sind größere Gelausschnitte besser geeignet. Dadurch können repräsentativere Resultate erzielt werden, da sich etwaige strukturelle Unregelmäßigkeiten weitestgehend herausmitteln.

Die quantitative STEM-EDX-Analyse wurde in Form von Mehrfachbestimmungen an verschiedenen, größeren Aerogelkörpern durchgeführt. Eine exemplarische Darstellung eines etwa $2 \times 1.5\text{ }\mu\text{m}$ großen Aerogelausschnittes findet sich in Abbildung 7.8 im Anhang. Die Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 5.12 aufgeführt. Hieraus lässt sich ein mittleres Cd:Au-Atomverhältnis als 23.1:1 ermitteln. Dieses stimmt gut mit dem theoretischen Ausgangswert (19.4:1) überein, welcher basierend auf den im Vorfeld ermittelten Radien der CdTe- und AuPd25-NP und den Volumenverhältnissen der initialen Kolloidgemische berechnet wurde. Erneut kann also festgestellt werden, dass sich die finale Zusammensetzung des gemischten Aerogels bereits sehr

gut mithilfe der Mischungsverhältnisse der ursprünglichen Kolloidlösungen einstellen lässt, was die hohe Zuverlässigkeit der Aerogelsynthese hervorhebt.

Weiterhin kann das Cd:Te-Atomverhältnis diskutiert werden. Dabei wurde stets ein deutlicher Überschuss an Cadmium gegenüber Tellur von fast 2:1 gefunden. Dieses zunächst anhand der Summenformel CdTe als widersprüchlich empfundene Ergebnis lässt sich auf einfache Weise erklären und wurde auch andernorts mehrfach beschrieben. So ist zu beachten, dass die Synthese kolloidaler, Thiol-stabilsierter CdTe-NP stets bei einem Cd:Te-Molverhältnis von etwa 2:1 durchgeführt wird (vgl. Abschnitt 5.1.1).^{127,140} Der Einbau von Schwefel in die NP während der Kolloidsynthese und auch während der Gelierung der NP-Mischung bei Zugabe von H_2O_2 kann das Cd:Te-Atomverhältnis noch weiter erhöhen.²⁶¹ Zusätzlich ist zu beachten, dass die EDX-Analyse Cadmium nicht nur in den CdTe-NP detektiert, sondern ebenfalls in nichtlöslichen Cd@TGA-Komplexen, welche bei dieser Syntheseroute stets anwesend sind.^{160,161} Diese können sowohl bei der Partikelsynthese als auch bei der Gelierung auf der Oberfläche der NP adsorbiert sein und damit schlussendlich das Cd:Te-Verhältnis weiter erhöhen. Der bemerkenswert hohe Anteil an Schwefel in der Elementaranalyse (vgl. Tabelle 5.12) unterstützt diese Interpretation.

Schließlich soll das Pd:Au-Atomverhältnis betrachtet werden. Der theoretische Ausgangswert für ein AuPd25-NP gemäß Gleichung 4.2 beträgt 1.1:1. Anhand von STEM-EDX an frisch hergestellten, Citrat-stabilisierten AuPd25-NP wurde bereits gezeigt, dass dieser theoretische Wert sich mit experimentellen Daten (1.2:1) reproduzieren lässt (vgl. Abschnitt 5.2.3). Die Ergebnisse der STEM-EDX-Analyse am untersuchten gemischten Aerogel schließlich liefern ein Pd:Au-Atomverhältnis von 1.3:1. Erneut kann eine gute Übereinstimmung sowohl mit dem theoretischen Wert als auch mit dem zuvor gemessenen Wert der reinen Metall-NP festgestellt werden. Damit wird verdeutlicht, dass die weiteren Präparationsschritte, welche zur Herstellung des gemischten Aerogels notwendig waren, wie Thiol-Funktionalisierung, Gelierung durch H_2O_2 -Zugabe oder die überkritische Trocknung, zu keiner Veränderung der Partikelzusammensetzung und -qualität führen.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass die verschiedenen EDX-Untersuchungen sowohl lokal als auch integral eine verlässliche Bestimmung der verschiedenen Komponenten und deren mengenmäßiges Auftreten in gemischten Aerogelen ermöglichen. Die gute Übereinstimmung mit theoretischen Ausgangswerten zeigt zudem die hohe Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit der verschiedenen Synthesewege zur Herstellung gemischter Aerogele aus Halbleiter- und Metall-NP.

5.5.3 Porosität und Dichte der Gele

Aus den im vorhergehenden Kapitel gezeigten elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde deutlich, dass die hergestellten Aerogele eine sehr hohe Porosität aufweisen. Um diese zu quantifizieren wurde eine N_2 -Adsorptionsmessung durchgeführt. Hierfür wurde repräsentativ die Probe G4 der aus CdTe- und Au-NP bestehenden photochemisch hergestellten Gelreihe verwendet. Apparative und präparative Details zur Porositätsmessung finden sich in Abschnitt 4.2.14.

In Abbildung 5.45a sind die Adsorptions- und Desorptionsisotherme der N_2 -Porosimetrie gezeigt. Die Adsorptionsisotherme zeigt zunächst bei sehr niedrigen N_2 -

Partialdrücken einen deutlichen Anstieg. Zu Beginn wird davon ausgegangen, dass in der porösen Probe zunächst das Ausbilden einer N_2 -Monolage erfolgt. Bei p/p_0 von etwa 0.15 gilt diese Monolage als vollständig ausgebildet und die Isotherme zeigt einen flacheren Anstieg. Dieser wird durch die relativ ineffektive Mehrschichtenadsorption auf der N_2 -Monolage hervorgerufen. Erst bei sehr hohen N_2 -Partialdrücken kommt es zu einem sprunghaften Anstieg des adsorbierten Volumens. Hierbei erfolgt infolge von Kapillarkondensation ein vollständiges Auffüllen der Porenstruktur mit N_2 .

Die Form der Adsorptionsisotherme kann sowohl Typ II als auch Typ IV nach der hierfür üblichen Einteilung der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) zugeordnet werden. Diese Einteilung basiert auf den wegweisenden Arbeiten zum Adsorptionsverhalten von I. LANGMUIR zu Beginn des 20. Jahrhunderts.^{276,277} Die Typ-IV-Isotherme ist charakteristisch für viele technisch verwendete, mesoporöse Materialien. Für diesen Typ spricht zudem die deutlich erkennbare Hysterese in der Desorptionsisotherme, welche für mesoporöse Materialien charakteristisch ist. Auffällig ist allerdings auch, dass selbst bei hohen N_2 -Partialdrücken kein Plateau erreicht wird. Dies spricht dafür, dass das Aerogelnetzwerk außerdem aus sehr großen Mesoporen sowie Makroporen besteht, eine Interpretation, welche sich mit den beobachteten Ergebnissen aus der Elektronenmikroskopie deckt.

Anhand des ersten Volumenanstiegs im Bereich sehr niedriger N_2 -Partialdrücke lässt sich die innere Oberfläche des Aerogels bestimmen. Hierfür wird die BET-Gleichung zugrundegelegt.²⁷⁸ Diese Gleichung ist Teil einer von S. BRUNAUER, P. EMMETT und E. TELLER entwickelten Theorie, welche auf den Arbeiten LANGMUIRS basiert und in welcher einige Annahmen vorausgesetzt werden. Dazu gehören unter anderem folgende Näherungen:

- Die Oberfläche des adsorbierenden Mediums ist energetisch homogen, das heißt, die Adsorptionswärmen sind überall gleich
- Die Adsorption findet an definierten Stellen statt, das heißt die adsorbierten Moleküle bewegen sich nicht auf der Oberfläche und es kommt zu keiner seitlichen Wechselwirkung.
- Für die Adsorption weiterer Schichten nach der ersten Monolage wird eine dichteste Packung der Moleküle angenommen, wodurch als Adsorptionswärme die Kondensationswärme des adsorbierten Gases verwendet wird.
- Zur Bestimmung der spezifischen inneren Oberfläche eines Adsorbens wird der Platzbedarf des adsorbierten Moleküls zugrundegelegt. Dieser wird aus einem theoretischen VAN-DER-WAALS-Radius oder dem Platzbedarf im kristallisierten festen Zustand abgeleitet.

Die Vielzahl der enthaltenen Annahmen verdeutlicht, dass die Oberflächenbestimmung mithilfe der BET-Gleichung sehr idealisiert und entsprechend stark fehlerbehaftet ist. So ist zwar die Verwendung der ermittelten inneren Oberfläche für weitere Berechnungen nur bedingt geeignet, für den Vergleich ähnlicher Proben untereinander, welche mit der gleichen Methodik vermessen wurden, hingegen schon. Hierbei gilt vor allem die Methode der Stickstoffadsorption bei 77 K, wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurde, als gut etablierte Standardmethode.

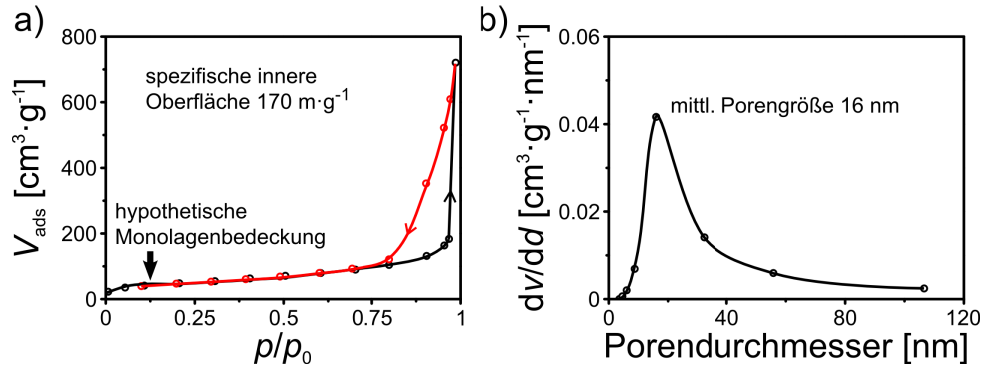


Abbildung 5.45: a) Adsorptions- und Desorptionsisotherme aus der N_2 -Porosimetrie an der gemischten Aerogelprobe G4 (CdTe- und Au-NP, Photooxidation). Die spezifische innere Oberfläche wurde im Bereich niedriger N_2 -Partialdrücke ($p/p_0 \approx 0.15$) mithilfe der BET-Gleichung bestimmt. b) Die zugehörige Porengrößenverteilung auf Grundlage der BJH-Gleichung. Die die Messwerte verbindenden Linien in beiden Abbildungen dienen der besseren Übersichtlichkeit.

Die ermittelte spezifische Oberfläche für Probe G4 in Abbildung 5.45 beträgt $170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Damit befindet sich das hergestellte Aerogel im typischen Bereich von $120 - 250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, welcher bisher für Chalkogenid-Aerogele dokumentiert wurde.^{78,87} An dieser Stelle soll allerdings die Vergleichbarkeit der mittels BET-Gleichung bestimmten spezifischen inneren Oberflächen für poröse Materialien kritisch betrachtet werden. Da es sich um einen spezifischen, das heißt einen auf die Masse normierten Wert handelt, ist die innere Oberfläche nicht nur allein von der tatsächlichen Porosität sondern auch von der Dichte des Gerüstmaterials abhängig. So sollte beispielsweise in der in dieser Arbeit hergestellten Gelreihe G1 – G7 (vgl. Tabelle 5.8), bei angenommener gleicher Gelmorphologie und etwa gleichen Radien der CdTe- und Au-NP, die spezifische innere Oberfläche von G1 zu G7 stetig abnehmen, da zu G7 hin der Metallanteil und damit auch die Dichte des Gelgerüsts stetig ansteigt. Dieser Sachverhalt zeigt bereits die nur bedingte Vergleichbarkeit unterschiedlich aufgebauter Aerogelproben untereinander auf. Entsprechend wurden für rein metallische Aerogele stets deutlich niedrigere spezifische innere Oberflächen von etwa $40 - 80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ gefunden.^{112,115} Ein sinnvoller alternativer Lösungsansatz, welcher in meinen Augen bisher leider zu wenig Anwendung findet, ist die Angabe der molaren inneren Oberfläche. In einer Arbeit von HERRMANN *et al.* wurde diese für verschiedene metallische Aerogele berechnet und mit etablierten porösen Materialien verglichen.¹¹⁵ Dabei zeigen die Aerogele die deutlich höchsten molaren inneren Oberflächen, was deren herausragende Porositätseigenschaften noch einmal unterstreicht.

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Aerogelprobe G4 wurde diese Umrechnung ebenfalls durchgeführt (vgl. Gleichungen 5.10 und 5.11):

$$A_{\text{O}}^{\text{mol}} = A_{\text{O}}^{\text{spez}} \cdot \overline{M} \quad (5.10)$$

$$\overline{M} = M_{\text{Au}} \cdot x_{\text{Au}} + M_{\text{CdTe}} \cdot x_{\text{Cd}} = M_{\text{Au}} \cdot \frac{\frac{\omega_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}}}{\sum \left(\frac{\omega_i}{M_i} \right)} + M_{\text{CdTe}} \cdot \frac{\frac{\omega_{\text{Cd}}}{M_{\text{Cd}}}}{\sum \left(\frac{\omega_i}{M_i} \right)} \quad (5.11)$$

Grundlage für die Berechnung der molaren inneren Oberfläche $A_{\text{O}}^{\text{mol}}$ bildet neben der spezifischen inneren Oberfläche $A_{\text{O}}^{\text{spez}}$ auch eine gemittelte molare Masse \overline{M} des Gelnetzwerkes, welche aus den Cadmium- und Gold-Massenanteilen ω_{Cd} und ω_{Au} der dazugehörigen EDX-Analyse (vgl. Abschnitt 5.5.2) bestimmt werden kann. Für Probe G4 wurde eine molare innere Oberfläche von etwa $4 \cdot 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ errechnet. Dieser Wert liegt noch einmal um einen Faktor von 3–4 über den angegebenen molaren inneren Oberflächen der metallischen Aerogele. Ein möglicher Grund kann sein, dass sowohl die in dieser Arbeit verwendeten CdTe- als auch die Au-NP durchweg kleinere Partikeldurchmesser aufwiesen als die von HERRMANN *et al.* benutzten Edelmetallnanopartikel.¹¹⁵ In jedem Fall bestätigen die aus der N_2 -Adsorption mittels BET-Gleichung ermittelten, hohen inneren Oberflächen die enorme Porosität der gemischten Aerogele, welche bereits in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen vermutet wurde.

In Abbildung 5.45a ist neben der Adsorptionsisotherme auch die Desorptionsisotherme aufgeführt (rote Linie). Der unterschiedliche Verlauf beider Isothermen wird als Adsorptionshysterese bezeichnet. Bei gleichen äußeren Zustandsgrößen wie dem N_2 -Partialdruck oder der Temperatur ist die Menge an adsorbierten Material bei der Adsorption und Desorption unterschiedlich. Gewissermaßen besitzt das adsorbierte Fluid eine Art "Langzeitgedächtnis", welches von der Vorgeschichte oder besser dem Ablauf der vorangegangenen Druckänderung abhängig ist. Dieser Effekt stellt thermodynamisch betrachtet keinen Gleichgewichtszustand dar, vielmehr spricht man von einem metastabilen oder Quasi-Gleichgewichtszustand. Die Erklärung für die beobachtete Adsorptionshysterese hängt mit einer kinetischen Hemmung des Systems zusammen. Häufig wird hierfür der sogenannte Porenblockierungseffekt (engl. *bottle neck effect*) aufgeführt. Bei diesem wird die Verdampfung aus großen, innenliegenden Poren durch deren Verbindung nach außen, den kleineren, noch gefüllten Poren, gehindert.²⁷⁹ Auch wird häufig die Geometrie der Flüssig-Gas-Grenzfläche in der Pore, welche sich bei Adsorption und Desorption unterscheidet, als Ursache aufgeführt.²⁸⁰ Zusammenfassend kann man festhalten, dass eine extrem langsame Umverteilung des kondensierten und adsorbierten Fluids in der Porenstruktur ein Nichterreichen des globalen Energieminimums, also des Gleichgewichtszustands, im Rahmen der zeitlichen Dauer des Experiments zur Folge hat, wodurch die Adsorptionshysterese auftritt.^{281, 282}

Anhand der Desorptionsisotherme lässt sich die Porengrößenverteilung im untersuchten Aerogel ermitteln. Hierfür wird die nach E. P. BARRETT, L. G. JOYNER und P. P. HALENDA benannte BJH-Theorie verwendet.^{283, 284} Die grundlegende Idee hierin ist, dass sich die Menge an adsorbiertem Material in einem porösen Netzwerk aus zwei Teilen zusammensetzt. Zum einen aus adsorbierten Schichten auf den Innenwänden der Poren, deren Dicke mit steigendem N_2 -Partialdruck (p/p_0) wächst. Zum anderen aus den Mengen an Molekülen, welche durch Porenkondensation, also der vollständigen Sättigung der Poren mit Fluid, im Netzwerk adsorbiert sind. In einem typischen Experiment ist folgender Ablauf vorgesehen. Nachdem das gesamte Gelnetzwerk vollständig mit N_2 aufgefüllt ist, wird langsam und schrittweise der Druck abgesenkt. Hierbei wird N_2 desorbiert und die Poren entleeren sich. Diese Entleerung erfolgt hierarchisch, das heißt der Größe nach, von groß zu klein, basierend auf der Tatsache, dass der Dampfdruck über einer Flüssig-Gas-Grenzfläche

von deren Krümmungsgrad abhängt. Der Zusammenhang wird durch die KELVIN-Gleichung ausgedrückt (vgl. Gleichung 5.12). Dabei ist p der Dampfdruck über einer gekrümmten Grenzfläche, p_0 der Dampfdruck über einer nichtgekrümmten Grenzfläche, σ die Oberflächenspannung des Fluids, V_m dessen molares Volumen, r der Krümmungsradius, R die ideale Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\sigma V_m}{rRT} \quad (5.12)$$

Es ist zu beachten, dass die hier angegebene Gleichung ein negatives Vorzeichen enthält. Während normalerweise das Modell eines Flüssigkeitstropfens umgeben von einer Gasphase angenommen wird, soll für die Betrachtung der Desorption in einer Pore eine Gasblase umgeben von Flüssigkeit vorausgesetzt werden. Hierdurch besitzt der Radius der Grenzfläche r ein negatives Vorzeichen. Anhand der Gleichung wird erkennbar, dass der Dampfdruck bei einer größeren Gasblase, also bei einem größeren Porendurchmesser, höher ist. Demnach entleert sich eine solche Pore, wie zuvor erwähnt, im Verlauf der Desorption eher. Die Menge an desorbiertem N_2 lässt sich bestimmen und diese mit der Häufigkeit der zugehörigen Porengröße korrelieren, wodurch eine Häufigkeitsverteilung erhalten wird.

Die Porengrößenverteilung für die untersuchte Probe G4 ist in Abbildung 5.45b gezeigt. Das Maximum dieser Verteilung liegt im mesoporösen Bereich bei etwa 16 nm mit einer sehr breiten Verteilung von Makroporen größer 50 nm. Diese Einschätzung ist in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (vgl. Abbildung 5.41 und Abbildung 7.5 im Anhang) sowie andernorts untersuchten Aerogelnetzwerken.⁷¹

Abschließend erfolgt eine Diskussion zur Dichte und zu den spezifischen Porenvolumina der porosimetrisch vermessenen Probe G4. Die Dichte des Gelkörpers ρ_{bulk} , also eines makroskopischen Aerogelmonoliths wie in Abbildung 5.39 gezeigt, welche sowohl das Festkörpergerüst als auch die darin enthaltenen Porenstruktur umfasst, wurde in einer groben Näherung abgeschätzt. Hierfür wurde die Probe gewogen, vermessen und das Volumen auf Basis einer angenommenen ellipsoiden Gestalt berechnet. Der ermittelte Wert von $0.06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ist eine grobe Abschätzung, zeigt aber wie extrem niedrig die Dichten der in dieser Arbeit hergestellten Aerogele sind. Zum Vergleich, handelsübliches geschäumtes Polystyrol (Styropor) besitzt eine ähnliche Dichte von $0.02 - 0.06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.²⁸⁵ Der reziproke Wert ρ_{bulk}^{-1} gibt folglich an, welches Volumen ein Gramm des Aerogels einnehmen würde.

Die mittlere Skelettdichte $\bar{\rho}_{\text{skel}}$ bezieht sich nur auf das Feststoffgerüst im Aerogel. Aus dem durch EDX-Messung (vgl. Tabelle 5.11) ermittelten Cd:Au-Massenverhältnis sowie den molaren Massen von CdTe und Gold konnte diese mit $7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bestimmt werden. Ihr reziproker Wert $\bar{\rho}_{\text{skel}}^{-1}$ wiederum gibt an, welches Volumen ein Gramm eines in diesem Massenverhältnis aus CdTe und Gold bestehender, hypothetischer, nicht-poröser Festkörper einnehmen würde. Die Differenz der beiden reziproken Dichten stellt das spezifische Gesamtporenvolumen V_P^0 des Aerogels G4 dar und beträgt $15.42 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Aus der Adsorptionsisotherme der N_2 -Porositätsmessung lässt sich leicht das spezifische Mesoporenvolumen V_P^{meso} (Porendurchmesser kleiner 50 nm) ermitteln, da größere Poren mit dieser Messtechnik nicht mehr gefüllt und somit nicht detektiert werden können. Hierfür wurde ein Wert von $0.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ gefunden. Die Differenz aus V_P^0 und V_P^{meso} ergibt das spezifische Makroporenvolumen

	Probe G4
Massenverhältnis Cd:Au aus EDX	5.0
Gelkörperdichte ρ_{bulk}	0.06 g/cm ³
reziproke Gelkörperdichte ρ_{bulk}^{-1}	15.56 cm ³ /g
mittl. Skelettdichte $\bar{\rho}_{\text{skel}}$	7 g/cm ³
reziproke mittl. Skelettdichte $\bar{\rho}_{\text{skel}}^{-1}$	0.14 cm ³ /g
spez. Gesamtporenvolumen V_{P}^0	15.42 cm ³ /g
spez. Mesoporenvolumen $V_{\text{P}}^{\text{meso}}$	0.26 cm ³ /g
spez. Makroporenvolumen $V_{\text{P}}^{\text{makro}}$	15.16 cm ³ /g

Tabelle 5.13: Kenngrößen zur Dichte und zum Porenvolumen für die mittels N₂-Porosimetrie untersuchte, photochemisch hergestellte, aus CdTe- und Au-NP bestehende Aerogelprobe G4.

$V_{\text{P}}^{\text{makro}}$ als 15.16 cm³ · g⁻¹. Es wird deutlich, dass der Hauptanteil an der Gesamtporosität auf die Makroporen entfällt (etwa 98 %), während der Anteil der Mesoporen (etwa 2 %) eher gering ausfällt. Erneut bestätigen sich die Beobachtungen aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, dass das Aerogel eine weitverzweigte Struktur besitzt, welche von sehr großen Makroporen durchdrungen ist. Eine Zusammenstellung aller in diesem Abschnitt diskutierten und für Probe G4 spezifischen Kenngrößen findet sich in Tabelle 5.13.

5.5.4 Optische Eigenschaften

In diesem abschließenden Abschnitt sollen die optische Eigenschaften der erhaltenen Aerogele beschrieben werden. Exemplarisch wurde hierfür die photochemisch hergestellte Aerogelreihe bestehend aus CdTe- und Au-NP (G1–7, vgl. Abschnitt 5.4.1) intensiv untersucht. Zum Einsatz kamen dabei die diffuse Reflexionsspektroskopie zur Untersuchung der Reflexions- und Absorptionseigenschaften sowie die Fluoreszenzspektroskopie und Fluoreszenzlebensdauermessungen zur Untersuchung der Emissionseigenschaften.

Messung der diffusen Reflexion mithilfe der ULBRICHT-Kugel

Die Absorptionseigenschaften der hergestellten Aerogele wurden mithilfe einer ULBRICHT-Kugel untersucht. Dabei wird Licht auf eine Feststoffprobe eingestrahlt, welche sich im Zentrum einer sie umgebenden Hohlkugel befindet, deren Innenwände mit einem Weißpigment hoher diffuser Reflektivität beschichtet sind. Trifft das eingestrahlte Licht nun auf die Probe, wird ein charakteristischer spektraler Anteil absorbiert. Nichtabsorbiertes Licht wird reflektiert oder kann die Probe transmittieren. Dieses Licht trifft auf die Innenwand der ULBRICHT-Kugel und wird von dieser diffus reflektiert. Dabei kann es durchaus erneut auf die Probe treffen und der Vorgang wiederholt sich. Über eine kleine Aussparung in der Kugelwand im 90°-Winkel ist der Detektor angebracht, welcher schließlich nur das von der Probe reflektierte Licht aufnimmt. Aus diesem Reflektionsspektrum und dem einer Referenz kann

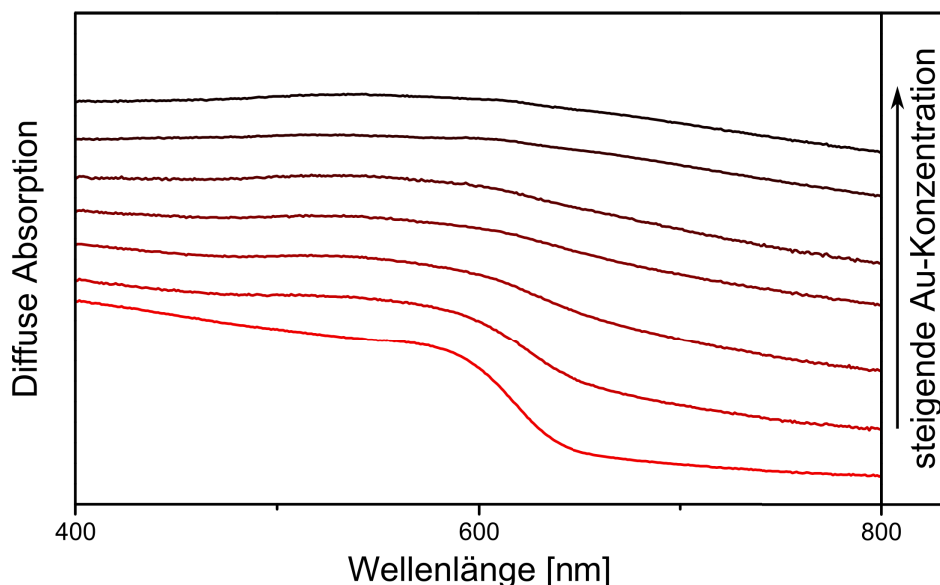


Abbildung 5.46: Verlauf der diffusen Absorptionsspektren für die photochemisch hergestellte Aerogelreihe bestehend aus CdTe- und Au-NP. Zur besseren Übersicht wurden die Spektren normiert und gestapelt dargestellt.

das Absorptionsspektrum des Aerogels ermittelt werden. Details zur Apparatur und Probenpräparation finden sich im Abschnitt 4.2.1.

Der Farbverlauf der makroskopischen Aerogelprobenkörper G1 – 7 soll noch einmal anhand von Abbildung 5.39a betrachtet werden. Die nur aus CdTe-NP bestehende Aerogelprobe G1 zeigt eine deutliche Rotfärbung, während diese bei den folgenden Aerogelproben G2 und G3 nur noch schwach zu erahnen ist. Spätestens ab Probe G4 zeigen die Aerogele eine einheitliche, tiefe Schwarzfärbung. Dieser Farbverlauf spiegelt sich auch in der Zusammenstellung der aufgenommenen Absorptionsspektren der Aerogele wieder (vgl. Abbildung 5.46). Bei niedriger Goldkonzentration ist die charakteristische Absorptionsbande des 1s-1s-Übergangs der CdTe-NP, welche auch für die zuvor sichtbare Rotfärbung der hergestellten Aerogelkörper verantwortlich ist, zu beobachten. Diese Bande liegt bei etwa 580 nm, was einer Blauverschiebung im Vergleich zum Absorptionsmaximum der ursprünglich eingesetzten CdTe-NP ($\lambda_{\text{max}} \approx 600 \text{ nm}$) entspricht. Wie bereits im Abschnitt 5.4.1 beschrieben sind Photoätzen sowie der Einbau von Schwefel in die CdTe-NP für diese spektrale Verschiebung verantwortlich.^{97, 155, 251} Mit steigendem GNP-Gehalt ist die Absorptionsbande immer weniger ausgeprägt und verschwindet schließlich vollständig. Ab Aerogelprobe G4 wird das Spektrum von einer breiten Absorption über den gesamten spektralen Messbereich hin dominiert. Folglich und wie in Abbildung 5.39a bereits beobachtet erscheinen diese Aerogele schwarz. Grund hierfür ist der deutlich angestiegene Anteil an GNP im Gelnetzwerk. Durch deren unmittelbare Nähe zu anderen Nanopartikeln kommt es zu einer ausgeprägten Dipolkopplung, wodurch sich die optischen Eigenschaften drastisch verändern. Die LSPR der GNP wird stark verbreitert und rotverschoben, wodurch in Kombination mit den ebenfalls im Netzwerk befindlichen CdTe-NP die schwarze Färbung der Aerogele zustandekommt.^{262, 263}

Es sei darauf hingewiesen, dass die in Abbildung 5.46 gezeigten diffusen Absorptionsspektren nur eine qualitative Aussage liefern sollen, quantitative Aussagen aber nicht getroffen werden können. Dies liegt vor allem in der komplizierten Probepräparation sowie der gegebenen Messanordnung. So ist es kaum möglich, die Menge des verriebenen Aerogelkörpers für alle Proben gleich zu dimensionieren. Ebenso ist das Ergebnis der Bestrahlung der Aerogelprobe zwischen den Glasplatten winkelabhängig und daher stark von deren Platzierung in der ULBRICHT-Kugel abhängig. Als Folge besaßen die erhaltenen Rohspektren deutliche Unterschiede bezüglich ihrer Absorptionsintensität sowie ihres Untergrundsignals, wodurch eine Normierung der Spektren notwendig wurde. Für eine Verbesserung wäre ein speziell für eine solche Fragestellung konzipierter Probenhalter sowie eine standardisierte Probenpräparation notwendig.

Fluoreszenzspektroskopie

In diesem Abschnitt sollen die Emissionseigenschaften der hergestellten Gele, welche mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht wurden, beschrieben werden. Hierzu wird noch einmal auf das Verhalten der Fluoreszenz während der Gelierung der Kolloidgemische eingegangen. Als Probenreihe dient erneut die photochemisch hergestellten, aus CdTe- und Au-NP bestehenden Gele. In den Abbildungen 5.32 und 7.4 im Anhang ist erkennbar, dass mit fortschreitender Bestrahlung die Emissionsintensität im Kolloidgemisch deutlich zurückgeht und zudem leicht blauverschoben wird. Die Gründe für dieses Verhalten wurden im Abschnitt 5.4.1 ausführlich diskutiert.

Nun ist davon auszugehen, dass alle in dieser Reihe hergestellten Hydrogele (G1–G7) unmittelbar beim Eintreten des Gelierungszeitpunktes aus der Bestrahlung entfernt wurden. Dadurch konnte keine nachträglich Beschädigung der CdTe-NP auftreten, welche bei weiterer Belichtung sonst häufig beobachtet wurde. Die kristalline Qualität der CdTe-NP und damit ihre Emissionsfähigkeit sollte also prinzipiell in den verschiedenen, frisch hergestellten Hydrogelnetzwerken vergleichbar sein. Auf Grundlage dieser Annahme ist es folglich möglich, die Emissionsintensitäten der verschiedenen Gele untereinander zu vergleichen. Mögliche Unterschiede sind demnach hauptsächlich auf die verschiedenen Wechselwirkungen der im Gelnetzwerk nah beieinanderliegenden NP zurückzuführen.

Es soll an dieser Stelle bereits darauf hingewiesen werden, dass diese quantitative Diskussion nur anhand der Fluoreszenzspektren der Hydrogele erfolgen konnte. Die Ergebnisse der Aerogele lassen aufgrund der bereits bei der UV-Vis-Spektroskopie aufgetretenen, schwierigen Dimensionierung der Probenmenge nur qualitative Aussagen zu. Dieses Problem kann bei der Probennahme der Hydrogele vermieden werden. Unmittelbar nach der erfolgten Gelierung besteht das Hydrogel aus unzähligen kaum sichtbaren Flocken. Erst die weiteren Präparationsschritte wie Zentrifugation und Lagerung würden zu einer Verdichtung und dem Ausbilden eines kompakten Gelkörpers führen (vgl. Abschnitt 5.4.2). In dem fein dispergierten Zustand unmittelbar nach der Gelierung hingegen ist es möglich, die Entnahme des Aliquoten für alle Gelproben der Reihe einheitlich zu gestalten, das heißt eine ungefähr gleich große Menge Gel in die Küvette zu befördern. Sicherlich ist diese Methodik fehlerbehaftet, sollte sich allerdings nach meiner Einschätzung in einem vertretbaren Rahmen

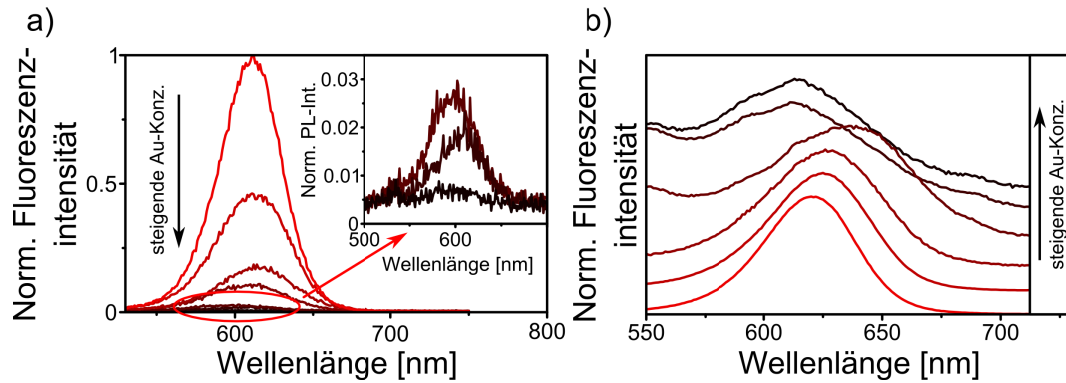


Abbildung 5.47: a) Verlauf der Fluoreszenzspektren der photochemisch aus CdTe- und Au-NP hergestellten Hydrogele G1–G7. Die Intensität von Hydrogelprobe G1 wurde dabei auf 1 normiert und die weiteren Proben dazu relativ angepasst. Die Einfügung zeigt noch einmal im Detail die Fluoreszenzspektren der am schwächsten emittierenden Hydrogelproben G5–G7 b) Die Fluoreszenzspektren der entsprechend zugehörigen Aerogele. Die Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit gestapelt übereinander dargestellt.

bewegen und zudem statistischer Natur sein.

Eine Gegenüberstellung der Fluoreszenzspektren der gemischten Hydrogele G1–G7 ist in Abbildung 5.47a zu finden. Es ist leicht zu erkennen, dass die Fluoreszenzintensität mit steigendem GNP-Anteil deutlich absinkt. Nun könnte zunächst angenommen werden, dass dieser Verlauf durch die kontinuierlich sinkende Absolutmenge an emittierenden CdTe-NP hervorgerufen wird. Dass dies nicht der Fall ist, wird anhand von Tabelle 5.14 gezeigt. Für die verschiedenen Gelproben sind die relativen Anteile an CdTe-NP bezogen auf G1, das reine CdTe-Gel, angegeben. Während die Referenz 100 % entspricht, verringert sich der CdTe-NP-Anteil entsprechend der bei der Vermischung der Kolloide verwendeten Volumenverhältnisse. Dazu sind im Vergleich die relativen Fluoreszenzintensitäten aufgeführt, welche Abbildung 5.47a entnommen wurden. Anhand dieser Werte wird erkennbar, dass die Fluoreszenzintensität der gemischten Hydrogelnetzwerke deutlich stärker fällt, als dies durch die Abnahme an enthaltenen CdTe-NP zu erwarten wäre. Grund hierfür ist der enorme Einfluss, welche die vermehrt ins Netzwerk eingebauten GNP auf die in der Nähe befindlichen CdTe-NP haben. Hierbei kommt es, wie bereits in Abbildung 5.31 gezeigt, zum gewünschten Ladungstransfer vom angeregten CdTe-NP zum GNP, wodurch eine strahlungslose Relaxation einsetzt und folglich die Fluoreszenz gequencht wird.¹³⁰ Das gemessene deutliche Absinken der Fluoreszenzintensität mit steigendem GNP-Gehalt zeigt die große Effektivität dieses Ladungstransfers, wodurch das enorme Potential des Materials für photokatalytische Anwendungen verdeutlicht wird.

Die Lage der Fluoreszenzmaxima in allen Hydrogelspektren ist stets blauverschoben im Vergleich zu den ursprünglichen Kolloiden ($\lambda_{\max} = 631 \text{ nm}$). Wie bereits im Vorfeld beschrieben, sind hierfür die Prozesse des Photoätzens sowie des Einbaus von Schwefelatomen in die CdTe-NP verantwortlich. Im Mittel beträgt diese

Probe	rel. Menge CdTe-NP [%]	rel. Fluoreszenz- intensität
G1	100	100
G2	80	45.9
G3	60	17.7
G4	50	10.7
G5	40	2.6
G6	30	1.8
G7	20	0.7

Tabelle 5.14: Gegenüberstellung der Abnahme des CdTe-NP-Anteils und der Verringerung der relativen Fluoreszenzintensität innerhalb der photochemisch aus CdTe- und Au-NP hergestellten Gelreihe G1 – G7.

Blauverschiebung etwa 23 nm. Innerhalb der G1 – G7-Gelreihe kann sie dabei leicht unterschiedlich ausfallen, ohne dass dabei ein Trend zu erkennen ist.

Abbildung 5.47b zeigt eine Gegenüberstellung der Fluoreszenzspektren der Aerogelreihe G1 – G7. Details zur Messapparatur und Probenpräparation für diese Untersuchung finden sich im Abschnitt 4.2.3. Zwar kann eine Verringerung der Fluoreszenzintensität erneut beobachtet werden, verlässliche quantitative Aussagen lassen sich allerdings aufgrund der teilweise sehr geringen Lichtintensitäten der Proben sowie hohen Untergrundsignalen nicht treffen. Die Schwierigkeit der Messung liegt vor allem in der Probenpräparation und der einheitlichen und reproduzierbaren Platzierung der Probe während der Messung, ein Problem, welches bereits bei der Untersuchung der diffusen Absorption der Aerogelproben (vgl. Abschnitt 5.5.4) beschrieben wurde.

Erneut soll die Blauverschiebung der Emissionsmaxima Gegenstand der Diskussion sein. Während diese bei den Hydrogelen noch vergleichsweise groß im Vergleich zum ursprünglichen CdTe-Kolloid ausfielen (23 nm), ist die Blauverschiebung der Aerogelemission nach der überkritischen Trocknung wieder etwas geringer und beträgt im Mittel etwa 9 nm. Zurückzuführen ist dies auf den verringerten Interpartikelabstand in den Aerogelen im Vergleich zu den Hydrogelnetzwerken, da bei der überkritischen Trocknung eine Schrumpfung des Netzwerkes auftritt (vgl. Abschnitt 5.4.2 und Abbildung 5.40). Diese kann bei den verschiedenen Gelproben unterschiedlich ausfallen und ist somit ein Maß für die Güte und Vollständigkeit von Acetonaustausch und CO₂-Trocknung. Auf Nanopartikelebene bewirkt die Schrumpfung, dass alle nichtstrahlenden Relaxationsprozesse begünstigt werden, darunter auch solche wie FRET¹⁶⁸ und Reabsorption,²⁶⁷ welche prinzipiell zu einer Rotverschiebung der Emission führen (vgl. Abschnitt 5.4.1). Dadurch fällt diese Rotverschiebung im Vergleich zu den zugehörigen Hydrogelen geringer aus. Zudem wird damit auch die beobachtbare Verringerung der Fluoreszenzintensität beim Übergang vom Hydro- zum Aerogel erklärt.

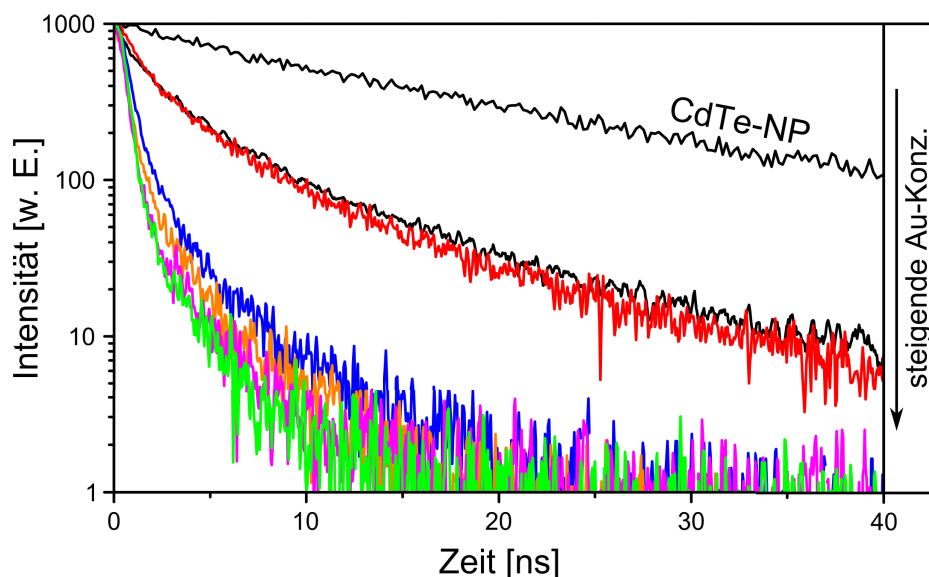


Abbildung 5.48: Intensitätsverläufe der Fluoreszenzlebensdauer messung der photochemisch hergestellten, aus CdTe- und Au-NP bestehenden Aerocele G1 – G6. Zum Vergleich ist weiterhin die Abklingkurve der ursprünglichen kolloidalen CdTe-NP aufgeführt.

Zeitaufgelöste Fluoreszenzlebensdauer messung

In Abschnitt 5.1.2 wurde bereits umfangreich auf die Messmethodik und die Besonderheiten der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie eingegangen. Apparative und präparative Details finden sich wiederum im Abschnitt 4.2.4. Die Proben wurden für die Fluoreszenzlebensdauer messung in gleicher Weise präpariert, wie in den Abschnitten zur Reflexion- und Fluoreszenzspektroskopie zuvor beschrieben. Allerdings war es hierbei schwer realisierbar, nur sehr geringe Mengen an Material anzuregen, um einen ordnungsgemäß Ablauf des TCSPC zu gewährleisten. Hierdurch kann es zu einer Beeinflussung der Kurven des Intensitätsverlaufs kommen. Weiterhin ist, wie zuvor bereits diskutiert, eine Vielzahl verschiedener strahlender und nichtstrahlender Relaxationsprozesse im Aerogelnetzwerk denkbar. Beide Aspekte führen dazu, dass aus den Ergebnissen der zeitaufgelösten Fluoreszenzlebensdauer messung keine quantitativen Aussagen beispielsweise zu den Lebensdauern angegeben werden können. Stattdessen soll nur eine prinzipielle und qualitative Gegenüberstellung erfolgen.

Abbildung 5.48 zeigt die Intensitätsverläufe der Aerocele G1 – G6 der photochemisch hergestellten, aus CdTe- und Au-NP bestehenden Gelreihe. Zudem ist auch die Abklingkurve der CdTe-NP (vgl. Abbildung 5.5a) zum Vergleich hinzugefügt. Es ist leicht erkennbar, dass die CdTe-NP in allen Aerogelproben eine niedrigere Fluoreszenzlebensdauer besitzen als ihre kolloidal vorliegenden Vorgänger. Betrachtet man allein das reine CdTe-Gel G1 im Vergleich zum Kolloid, so lässt sich die Verringerung der Lebensdauer mit dem vermehrten Auftreten von Oberflächendefekten erklären, welche bei der Destabilisierung der Partikel auftreten können. In gleicher Weise tragen die zuvor bereits mehrfach erwähnten Interpartikelwechselwirkungen wie FRET und Reabsorption dazu bei, dass die Fluoreszenzlebensdauer in einem reinen CdTe-Aerogel niedriger ausfällt.²⁸⁶ Schließlich ist festzustellen, dass auch der

5.5 Charakterisierung der hergestellten Hydro- und Aerogele

Einbau der GNP einen deutlichen Einfluss auf die Fluoreszenzlebensdauer nimmt. Diese sinkt kontinuierlich mit steigendem GNP-Gehalt. Das effektive Quenchen der Fluoreszenz durch Ladungsübertragung vom Halbleiter- auf das Metall-Nanopartikel ist innerhalb der Proben G1 bis G6 der dominierende Effekt. Es wird erneut deutlich, dass dieser Ladungstransfer sehr effizient ist, was das photokatalytische Potenzial dieses Aerogelmaterials ein weiteres Mal hervorhebt.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten zwei Hauptergebnisse erzielt werden. Zum einen wurden hochporöse Aerogelnetzwerke aus Halbleiter- und Edelmetall-NP hergestellt. Zum anderen wurde eine Methodik erfolgreich beschrieben und validiert, mit welcher die Gold-Konzentration in GNP-Lösungen anhand von UV-Vis-Messungen bei einer Wellenlänge von 400 nm bestimmt werden kann.

Als Halbleitergrundbaustein wurden CdTe-NP synthetisiert, welche mit TGA oder TzSH stabilisiert wurden. TzSH wurde hierfür eigens synthetisiert. Die CdTe-NP wurden umfangreich bezüglich Morphologie und optischer Eigenschaften charakterisiert. Die NP zeigen eine intensive Fluoreszenz, hohe kolloidale Stabilität sowie eine enge Größenverteilung. Zudem konnte die Konzentrationsbestimmung anhand spektroskopischer Daten mithilfe von ICP-OES-Analysen validiert werden.

Als Metall-NP wurden GNP, Pd-NP sowie bimetallische Au/Pd-NP hergestellt. Als entscheidender Schritt zur Erhöhung der kolloidalen Stabilität der Metall-NP wurde eine Oberflächenumfunktionalisierung mithilfe des Thiols MSA entwickelt. Dieser Ligandenaustausch konnte für alle hergestellten Metall-NP erfolgreich durchgeführt werden. Die Kolloide wurden mittels UV-Vis-Spektroskopie, TEM, AFM und STEM-EDX untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass durch Umfunktionalisierung und Aufkonzentration keine Verschlechterung der Kolloidqualität zu beobachten ist.

Die Kenntnis der Goldkonzentration in GNP-Lösungen war notwendig für eine Kontrolle der Gelsynthese. Hierzu existierte lange keine schnelle und einfache Analysemethode. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methodik entwickelt, die Konzentration eines Goldkolloids anhand der UV-Vis-Absorption bei 400 nm zu bestimmen. Die Kolloidlösungen wurden dabei bezüglich Partikelgröße, der Partikeloberflächenbeschaffenheit sowie der Anwesenheit von Au^{3+} variiert. Die bestimmten Extinktionskoeffizienten können sich dabei um bis zu 30 % unterscheiden. Der Wertebereich für ϵ beträgt $2.14\text{--}2.74 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Bei Kenntnis der Kolloideigenschaften beträgt der Fehler allerdings weniger als 5 %, wodurch auf vergleichsweise schnelle und einfache Weise Goldkonzentrationen bestimmt werden konnten. Die Analysenmethode zeichnet sich zudem durch die Möglichkeit von *in-situ*-Messungen, der hohen Zeitauflösung sowie dem vergleichsweise geringen finanziellen Aufwand aus.

Nach umfangreicher Charakterisierung der hergestellten Nanopartikel wurden diese als Grundbausteine verwendet, um aus ihnen Gelnetzwerke herzustellen. Hierzu wurde eine kontrollierte Destabilisierung der Nanopartikel durchgeführt. Zum Einsatz kamen eine photochemische Destabilisierungsmethode durch Bestrahlung mit einer Xenon-Dampflampe sowie eine chemische Destabilisierung durch Verwendung von H_2O_2 . Der Prozess der Gelierung wurde mithilfe optischer Spektroskopie dokumentiert. Die so erhaltenen Hydrogele wurden durch Acetonaustausch und anschließender überkritischer Trocknung in einem Autoklaven zu Aerogelen umgewandelt.

Durch Variation der Mengen der eingesetzten Ausgangskolloide konnte auch die

Zusammensetzung im resultierenden Gelnetzwerk entsprechend eingestellt werden. Dies konnte durch elementaranalytische STEM-EDX- und REM-EDX-Untersuchungen sowohl qualitativ als auch quantitativ belegt werden. Anhand der Untersuchung der optischen Eigenschaften mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie wurde gezeigt, dass die quantenmechanischen Eigenschaften der nanoskaligen Grundbausteine trotz des Aufbaus eines makroskopischen Festkörpers erhalten bleiben. Die Morphologie der Gelnetzwerke wurde mithilfe von TEM, REM und STEM untersucht. Es wurden hochporöse und weitverzweigte Netzwerkstrukturen gefunden, in denen die verschiedenen NP-Bausteine kristallin sowie homogen verteilt vorliegen. Anhand von Porositätsmessungen mithilfe der N_2 -Adsorption konnte die Porengrößenverteilung und eine spezifische innere Oberfläche von $170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ermittelt werden.

Die hergestellten hybriden Gele verbinden die hochinteressanten optischen und katalytischen Eigenschaften ihrer nanoskaligen Grundbausteine mit der Handhabbarkeit und Porosität einer makroskopischen Netzwerkstruktur. Zusätzlich wird eine hochaktive Grenzfläche zwischen Halbleiter- und Metall-NP durch gemeinsame Gelierung und Anordnung der beiden Partikelsorten im Gelnetzwerk geschaffen. Die erhaltenen Hybridmaterialien sind daher von besonderer Bedeutung für die Anwendung im Bereich der Sensorik und Photokatalyse.

7 Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Synthesewege von Aerogelen zeichnen sich durch eine hohe Flexibilität und Verallgemeinerbarkeit aus. Unabhängig von den eingesetzten NP lassen sich auf stets ähnlichem Wege poröse, hybride Netzwerkstrukturen erzeugen. Dies eröffnet die Möglichkeit, die nanopartikulären Bausteine vielfältig anzupassen, um die Gele für die jeweilige Anwendung maßzuschneidern.

Bezüglich der Halbleiter-NP-Komponente bedeutet das, dass hier beispielsweise Variationen in Material und Größe möglich sind. Dadurch könnte eine höhere Kolloidstabilität bei der Gelierung oder eine geringere Anfälligkeit gegen Oxidation mit Luftsauerstoff erreicht werden. Auch würden dadurch die optischen Eigenschaften beeinflusst. Hierbei kann durch die Verwendung von Halbleiter-NP mit schmalerer Bandlücke als CdTe, beispielsweise auf Basis von Bleichalkogeniden, ein größerer spektraler Anregungsbereich abgedeckt werden.^{78,87,287} Ebenso besteht die Möglichkeit, die emissiven Eigenschaften des Halbleiternetzwerkes zu verbessern. Hierbei ist beispielsweise der Einsatz von Halbleiter-NP mit Kern-Schale-Struktur, welche sich durch höhere Fluoreszenzquantenausbeuten auszeichnen, denkbar.^{288,289}

Im Bereich metallischer NP-Bausteine wurde mithilfe der bimetallischen Au/Pd-NP gezeigt, dass auch bei dieser Komponente ein Maßschneidern möglich ist. Entsprechend ist die Verwendung weiterer Metallkomponenten denkbar, sei es durch Erweiterung der Metallpalette oder durch gezielte Kombination der vorhandenen Materialien. Im Idealfall wird hierbei ein Katalysatormaterial kreiert, welches perfekt auf die zu katalysierende Reaktion angepasst ist.

Die Eigenschaften der hergestellten Hydro- und Aerogele wurden im Rahmen dieser Arbeit und auch andernorts bereits umfangreich und detailliert dokumentiert.^{78,79,109,112} Ein Augenmerk sollte allerdings auf die zu verwendende Gelierungsmethode gerichtet werden. Die photochemische Destabilisierung steht in Konkurrenz zu weiteren, auf den ersten Blick mitunter deutlich eleganteren Methoden, welche aufgrund ihrer apparativen und präparativen Einfachheit überzeugen. Dazu zählen die Gelierung durch Verwendung von Tetrazol-Stabilisatoren,^{114,122,126} die Zugabe chemischer Oxidationsmittel wie H_2O_2 ^{87,88,109,112} oder Tetranitromethan^{87,88,92} sowie die erst kürzlich vorgestellte Methode der Schockfrostung mit anschließender Gefriertrocknung.¹³⁶ Im Vergleich zur intensiven Bestrahlung mit einer Lampe bewirken diese Methoden meist keine oder nur geringfügige Verschlechterungen der Partikelqualität während der Gelierung. Hier besteht für die Photooxidation noch Nachholbedarf. Ziel sollte es sein, selektiv den Abbau des Stabilisators zu bewirken und zeitgleich den Abbau des anorganischen Partikels zu unterdrücken. Dies könnte einerseits durch eine Verringerung der Strahlungsintensität erreicht werden, wodurch eine höhere Selektivität erzielt würde, allerdings auch verbunden mit längeren Gelierungsdauern. Andererseits könnte der Einsatz spezieller optischer Filter wie Tiefpass- oder Bandpass-Filter eine höhere Selektivität der Prozesse bewirken. In jedem Fall wäre eine genauere Kenntnis der bei der Bestrahlung ablaufenden Vor-

gänge auf der Partikeloberfläche notwendig. Hierzu sei noch zu kommentieren, dass es bisher nicht bekannt ist, ob Stabilisatormoleküle auf der Partikeloberfläche den angestrebten Elektronentransfer behindern. Wäre dieser Fall gegeben, könnten sich die Gelierungsmethoden, welche auf dem Abbau der Liganden basieren (chemische oder photochemische Gelierung) im Vergleich zu den Methoden, bei denen die Ligandenhülle erhalten bleibt (Tetrazolverbrückung, Gefriertrocknung), als geeigneter für die photokatalytische Anwendung erweisen.

Ein entscheidender Anspruch im Bereich der Aerogelforschung sollte in jedem Falle sein, deren Eignung für (photo-)katalytische Anwendungen aufzuzeigen. Erfolgreich konnten bereits Ergebnisse im Bereich der Elektrokatalyse mithilfe von Aerogelen bestehend aus Metall-NP erzielt werden. Bei den katalysierten Reaktionen handelt es sich dabei um die Oxidation von Ethanol sowie die Reduktion von gelöstem Sauerstoff.^{80,116,119}

Für die in dieser Arbeit vorgestellten, hybriden Gele aus Halbleiter- und Metall-NP sind vornehmlich photokatalytische Prozesse von großem Interesse. Dabei ist sowohl ein Flüssigphasenaufbau unter Verwendung der gemischten Hydrogele als auch ein Gasphasenaufbau mithilfe der Aerogele denkbar.

Für den Flüssigphasenaufbau könnte das Reaktionsgemisch zirkuliert werden, während das Hydrogel durch spezielle Filtervorrichtungen immobilisiert, durchströmt und dabei belichtet wird. Für eine prinzipielle photokatalytische Eignung des Systems wäre der Abbau eines Farbstoffs zu untersuchen, da sich hierbei die Detektion sehr einfach darstellt.^{256,290} Die Palette der mit einem solchen Halbleiter-Metall-Hybridssystem in flüssiger Phase photokatalysierbaren Reaktionen ist enorm groß.²³⁹ Beispielhaft sollen hier die Hydrierung von Disulfiden zu Thiolen in wässriger Lösung²⁹¹ oder die Oxidation von Ethanol genannt werden.^{248,249} Darüber hinaus nimmt vor allem die Wasserspaltung unter Gewinnung des enorm wichtigen Brennstoffes Wasserstoff die Rolle einer vermeintlichen Traumreaktion ein und wird entsprechend intensiv erforscht.^{249,292}

Die Untersuchung photokatalysierter Reaktionen in der Gasphase ist apparativ deutlich aufwändiger. Doch gerade hier versprechen die gemischten Aerogele aufgrund ihrer guten Immobilisierbarkeit und ausgezeichneten Porositätseigenschaften gute Resultate. Für eine einfache Handhabung wäre beispielsweise zunächst ein diskontinuierliches Reaktordesign (engl. *batch reactor*) sinnvoll. Eine definierte Gasmischung wird zusammen mit dem gemischten Aerogel in einem transparenten Behälter verschlossen und kontrolliert belichtet. Die Veränderung der Gasphasenzusammensetzung kann anschließend nach verschiedenen Reaktionszeiten ermittelt werden, wodurch auf die photokatalytische Aktivität geschlossen werden kann. Denkbare Reaktionen sind hierbei die Oxidation flüchtiger organischer Verbindungen, sogenannter VOCs (engl. *volatile organic compounds*). Ebenso wurde gezeigt, dass sich GNP und bimetallische Au/Pd-NP ausgesprochen gut zur Oxidation von CO eignen.^{192,195,259}

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der in dieser Arbeit hergestellten reinen Cd-Te-Hydrogele ist deren Infiltration mit wasserlöslichen Polymeren. Inspiriert wurde diese Idee von Arbeiten mit elongierten Nanostrukturen, welche durch ein Ziehen des umgebenden Polymers parallel ausgerichtet werden konnten. Dabei kommt es bei Verwendung von metallischen Nanostäben zu einer polarisierten Absorption²⁹³

und entsprechend bei Halbleiter-Nanostäben zu polarisierten Emissionseigenschaften.²⁹⁴ Da auch die in dieser Arbeit vorgestellten Hydrogele gewissermaßen aus Nanodrähten bestehen und die Netzwerke zudem eine enorme Porosität aufweisen, erscheinen Infiltrationsversuche mit Polymeren vielversprechend. Polyvinylalkohol würde sich für eine solche Untersuchung gut eignen, da dieser ausgezeichnet mit Wasser emulgiert und daher über dieses leicht ins Nanopartikelnetzwerk eingebracht werden kann. Zudem lässt sich dieses Material abhängig vom Hydrolyse- und Polymerisationsgrad bereits bei leichter Erwärmung ziehen, wodurch die thermische Belastung der im Gelnetzwerk eingebauten CdTe-NP verringert wird.

Das Projekt der Konzentrationsbestimmung von Gold in GNP-Lösungen mittels UV-Vis-Spektroskopie kann als weitestgehend abgeschlossene Studie betrachtet werden. Zudem wurde bereits zuvor erwähnt, dass nur Gold und Kupfer effektive Interbandübergänge mit Energiebeträgen, welche im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt werden können, besitzen und sich daher prinzipiell für eine spektroskopische Bestimmung der Metallkonzentration eignen. Für Kupfer wurde nunmehr aufgrund der geringen kolloidalen Stabilität gezeigt, dass eine solche Konzentrationsbestimmung nur mit einem enormen präparativen Aufwand durchzuführen wäre. Erweitern ließe sich das Forschungsgebiet noch durch die Studie des Einflusses weiterer, bisher nicht verwendeter Stabilisatoren wie Aminen beziehungsweise Ammoniumsalzen oder dem Einfluss von das Nanopartikel umgebenden Hüllen beispielsweise aus Siliciumdioxid. Allerdings ist zu vermuten, dass sich dabei die prinzipiellen Aussagen, welche diesbezüglich in dieser Arbeit getroffen wurden, erneut bestätigen. Interessanter könnte sich der Aspekt der Form der GNP darstellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden stets nur sphärische Nanopartikel untersucht. Bekanntlich lassen sich GNP allerdings in weitaus mehr Formen wie beispielsweise Stäbchen, Sternen, Würfeln oder dreieckigen Spezies darstellen.^{10,295} Dadurch auftretende zusätzliche Plasmonenmoden könnten die Gold-Konzentrationsbestimmung beeinflussen, wodurch eine detaillierte Untersuchung des Einflusses der Partikelform durchaus sinnvoll erscheint.

Die Herstellung, Untersuchung und Verwendung von Nanopartikel-basierten Aerogelen gilt als sehr junges Forschungsfeld, welches noch am Anfang der Entwicklung steht. Die hier wie auch andernorts vorgestellten spannenden Ideen bestätigen, dass diesem Forschungsbereich eine vielversprechende Zukunft bevorsteht.

Literaturverzeichnis

- [1] Hunt, L. B. *Gold Bull.* **1976**, *9*, 134–139.
- [2] Faraday, M. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, *147*, 145–181.
- [3] Feynman, R. P. *Eng. Sci.* **1960**, *23*, 22–36.
- [4] Huang, X.; Tan, C.; Yin, Z.; Zhang, H. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2185–2204.
- [5] Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.; Kim, F.; Yan, H. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 353–389.
- [6] Yin, Y.; Alivisatos, A. P. *Nature* **2005**, *437*, 664–670.
- [7] Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2009**, *48*, 60–103.
- [8] Gaponik, N. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5174–5181.
- [9] Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025–1102.
- [10] Grzelczak, M.; Pérez-Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1783–1791.
- [11] Clavero, C. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 95–103.
- [12] Wang, D.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 6949–6985.
- [13] Guo, Z.; Park, S.; Yoon, J.; Shin, I. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 16–29.
- [14] Schlücker, S. *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2014**, *53*, 4756–4795.
- [15] Willard, D. M.; Mutschler, T.; Yu, M.; Jung, J.; Van Orden, A. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 564–571.
- [16] Biju, V. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 744–764.
- [17] Kango, S.; Kalia, S.; Celli, A.; Njuguna, J.; Habibi, Y.; Kumar, R. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1232–1261.
- [18] Lu, W.; Lieber, C. M. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 841–850.
- [19] Ge, J.; Huynh, T.; Hu, Y.; Yin, Y. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 931–934.
- [20] Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 242–251.

- [21] Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2834–2860.
- [22] Jiang, R.; Li, B.; Fang, C.; Wang, J. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5274–5309.
- [23] Polte, J.; Erler, R.; Thünemann, A. F.; Sokolov, S.; Ahner, T. T.; Rademann, K.; Emmerling, F.; Kraehnert, R. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1076–1082.
- [24] Polte, J. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 6809–6830.
- [25] Haiss, W.; Thanh, N. T. K.; Aveyard, J.; Fernig, D. G. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4215–4221.
- [26] Yu, L.; Andriola, A. *Talanta* **2010**, *82*, 869–875.
- [27] Hendel, T.; Wuithschick, M.; Kettemann, F.; Birnbaum, A.; Rademann, K.; Polte, J. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 11115–11124.
- [28] Mie, G. *Ann. Phys.* **1908**, *330*, 377–445.
- [29] Rademann, K.; Dimopoulou-Rademman, O.; Schlauf, M.; Even, U.; Hensel, F. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 3208–3211.
- [30] Pines, D. *Rev. Mod. Phys.* **1956**, *28*, 184–198.
- [31] Genzel, L.; Martin, T. P.; Kreibig, U. *Z. Phys. B* **1975**, *21*, 339–346.
- [32] Pan, Y.; Neuss, S.; Leifert, A.; Fischler, M.; Wen, F.; Simon, U.; Schmid, G.; Brandau, W.; Jähnen-Dechent, W. *Small* **2007**, *3*, 1941–1949.
- [33] Sperling, R.; Gil, P.; Zhang, F.; Zanella, M.; Parak, W. J. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1896–1908.
- [34] Lewinski, N.; Colvin, V.; Drezek, R. *Small* **2008**, *4*, 26–49.
- [35] Haruta, M.; Daté, M. *Appl. Catal., A* **2001**, *222*, 427–437.
- [36] Hutchings, G. J.; Brust, M.; Schmidbaur, H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1759–1765.
- [37] Sardar, R.; Funston, A. M.; Mulvaney, P.; Murray, R. W. *Langmuir* **2009**, *25*, 13840–13851.
- [38] Polte, J.; Ahner, T. T.; Delissen, F.; Sokolov, S.; Emmerling, F.; Thünemann, A. F.; Kraehnert, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1296–1301.
- [39] Gillespie, A.; Jao, D.; Andriola, A.; Duda, T.; Yang, C. F.; Yu, L. *Anal. Lett.* **2012**, *45*, 1310–1320.
- [40] Pellegrino, T.; Sperling, R.; Alivisatos, A. P.; Parak, W. J. *J. Biomed. Biotechnol.* **2007**, 26796.
- [41] Liu, X.; Atwater, M.; Wang, J.; Huo, Q. *Colloids Surf., B* **2007**, *58*, 3–7.

- [42] Khlebtsov, N. G. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 6620–6625.
- [43] Mulvaney, P.; Giersig, M.; Henglein, A. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10419–10424.
- [44] Jain, P. K.; Lee, K. S.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7238–7248.
- [45] Thomas, K. G.; Kamat, P. V. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 888–898.
- [46] Zhao, Q.; Lu, X.; Yuan, C.-G.; Li, X.-F.; Le, X. C. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 7484–7489.
- [47] Liu, R.; Wu, P.; Yang, L.; Hou, X.; Lv, Y. *Mass Spectrom. Rev.* **2014**, *33*, 373–393.
- [48] Allabashi, R.; Stach, W.; de la Escosura-Muñiz, A.; Liste-Calleja, L.; Merkoçi, A. *J. Nanopart. Res.* **2009**, *11*, 2003–2011.
- [49] Merkoçi, A.; Aldavert, M.; Tarrasón, G.; Eritja, R.; Alegret, S. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 6500–6503.
- [50] Orthaber, D.; Bergmann, A.; Glatter, O. *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 218–225.
- [51] Abécassis, B.; Testard, F.; Spalla, O.; Barboux, P. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1723–1727.
- [52] Lintern, M.; Mann, A.; Longman, D. *Anal. Chim. Acta* **1988**, *209*, 193–203.
- [53] Turyan, I.; Mandler, D. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2089–2092.
- [54] Dequaire, M.; Degrand, C.; Limoges, B. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 5521–5528.
- [55] Wang, J.; Xu, D.; Kawde, A.-N.; Polsky, R. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 5576–5581.
- [56] González García, M.; Costa García, A. *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1995**, *38*, 389–395.
- [57] Pumera, M.; Aldavert, M.; Mills, C.; Merkoçi, A.; Alegret, S. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3702–3707.
- [58] Chakrapani, G.; Mahanta, P. L.; Murty, D. S.; Gomathy, B. *Talanta* **2001**, *53*, 1139–1147.
- [59] Kattumuri, V.; Katti, K.; Bhaskaran, S.; Boote, E. J.; Casteel, S. W.; Fent, G. M.; Robertson, D. J.; Chandrasekhar, M.; Kannan, R.; Katti, K. V. *Small* **2007**, *3*, 333–341.
- [60] Elzey, S.; Tsai, D.-H.; Rabb, S. A.; Yu, L. L.; Winchester, M. R.; Hackley, V. A. *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *403*, 145–149.
- [61] Koeberl, C. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1993**, *168*, 47–60.

- [62] Pollard, A. M.; Heron, C. *Archaeological Chemistry*; The Royal Society of Chemistry, 2008.
- [63] Yusuf, S.; Krahenbuhl, M.; Haskins, B.; Hartman, M. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2012**, *296*, 23–26.
- [64] Kistler, S. S. *J. Phys. Chem.* **1931**, *36*, 52–64.
- [65] Kistler, S. S. *Nature* **1931**, *127*, 741.
- [66] Hüsing, N.; Schubert, U. *Angew. Chemie* **1998**, *110*, 22–47.
- [67] Stanić, V.; Pierre, A. C.; Etsell, T. H.; Mikula, R. J. *J. Non. Cryst. Solids* **1997**, *220*, 58–62.
- [68] Stanić, V.; Etsell, T. H.; Pierre, A. C.; Mikula, R. J. *Mater. Lett.* **1997**, *31*, 35–38.
- [69] Stanić, V.; Etsell, T. H.; Pierre, A. C.; Mikula, R. J. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 105–107.
- [70] Kalebaila, K. K.; Georgiev, D.; Brock, S. L. *J. Non. Cryst. Solids* **2006**, *352*, 232–240.
- [71] Bag, S.; Trikalitis, P. N.; Chupas, P. J.; Armatas, G. S.; Kanatzidis, M. G. *Science* **2007**, *317*, 490–493.
- [72] Bag, S.; Arachchige, I. U.; Kanatzidis, M. G. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3628–3632.
- [73] Brock, S. L. *Science* **2007**, *317*, 460–461.
- [74] Bag, S.; Gaudette, A. F.; Bussell, M. E.; Kanatzidis, M. G. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 217–224.
- [75] Oh, Y.; Bag, S.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2447–2456.
- [76] Eychemüller, A. *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2005**, *44*, 4839–4841.
- [77] Brock, S. L.; Arachchige, I. U.; Kalebaila, K. K. *Comments Inorg. Chem.* **2006**, *27*, 103–126.
- [78] Arachchige, I. U.; Brock, S. L. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 801–809.
- [79] Gaponik, N.; Herrmann, A.-K.; Eychemüller, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 8–17.
- [80] Liu, W.; Herrmann, A.-K.; Bigall, N. C.; Rodriguez, P.; Wen, D.; Oezaslan, M.; Schmidt, T. J.; Gaponik, N.; Eychemüller, A. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 154–162.
- [81] Gacoin, T.; Malier, L.; Boilot, J.-P. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 859–860.

- [82] Gacoin, T.; Malier, L.; Boilot, J.-P. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1502–1504.
- [83] Malier, L.; Boilot, J.-P.; Gacoin, T. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 61–64.
- [84] Gacoin, T.; Lahlil, K.; Larregaray, P.; Boilot, J.-P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10228–10235.
- [85] Mohanan, J. L.; Brock, S. L. *J. Non. Cryst. Solids* **2004**, *350*, 1–8.
- [86] Mohanan, J. L.; Brock, S. L. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *40*, 341–350.
- [87] Mohanan, J. L.; Arachchige, I. U.; Brock, S. L. *Science* **2005**, *307*, 397–400.
- [88] Arachchige, I. U.; Brock, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7964–7971.
- [89] Arachchige, I. U.; Mohanan, J. L.; Brock, S. L. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6644–6650.
- [90] Yu, H.; Liu, Y.; Brock, S. L. *ACS Nano* **2009**, *3*, 2000–2006.
- [91] Korala, L.; Brock, S. L. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 17110–17117.
- [92] Arachchige, I. U.; Brock, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1840–1841.
- [93] Yu, H.; Brock, S. L. *ACS Nano* **2008**, *2*, 1563–1570.
- [94] Yu, H.; Bellair, R.; Kannan, R. M.; Brock, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5054–5055.
- [95] Sánchez-Paradinas, S.; Dorfs, D.; Friebe, S.; Freytag, A.; Wolf, A.; Bigall, N. C. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6152–6156.
- [96] Yao, Q.; Brock, S. L. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9985–9992.
- [97] Pala, I. R.; Arachchige, I. U.; Georgiev, D. G.; Brock, S. L. *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2010**, *49*, 3661–3665.
- [98] Yao, Q.; Arachchige, I. U.; Brock, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2800–2801.
- [99] Pala, I. R.; Brock, S. L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 2160–2167.
- [100] Ganguly, S.; Brock, S. L. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8800–8806.
- [101] Kalebaila, K. K.; Brock, S. L. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2598–2603.
- [102] Ganguly, S.; Zhou, C.; Morelli, D.; Sakamoto, J.; Brock, S. L. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 17431–17439.
- [103] Hitihami-Mudiyanselage, A.; Senevirathne, K.; Brock, S. L. *ACS Nano* **2013**, *7*, 1163–1170.
- [104] Yao, Q.; Brock, S. L. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 115502.

- [105] Dong, W.; Rhine, W.; Caggiano, G.; Evans, O. R.; Gould, G.; White, J.; Sharp, J.; Gilbert, P.; Ganguly, S.; Brock, S. L. In *MRS Proc.*; MRS Online Proceedings Library Archive, Vol. 1306.
- [106] Korala, L.; Li, L.; Brock, S. L. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8523–8525.
- [107] De Freitas, J. N.; Korala, L.; Reynolds, L. X.; Haque, S. A.; Brock, S. L.; Nogueira, A. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 15180–15184.
- [108] Korala, L.; Wang, Z.; Liu, Y.; Maldonado, S.; Brock, S. L. *ACS Nano* **2013**, 7, 1215–1223.
- [109] Gaponik, N.; Wolf, A.; Marx, R.; Lesnyak, V.; Schilling, K.; Eychmüller, A. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 4257–4262.
- [110] Chen, H.; Lesnyak, V.; Bigall, N. C.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2309–2314.
- [111] Yuan, J.; Wen, D.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2013**, 52, 976–979.
- [112] Bigall, N. C.; Herrmann, A.-K.; Vogel, M.; Rose, M.; Simon, P.; Carrillo-Cabrera, W.; Dorfs, D.; Kaskel, S.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2009**, 48, 9731–9734.
- [113] Bigall, N. C.; Eychmüller, A. *Philos. Trans. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, 368, 1385–1404.
- [114] Ziegler, C.; Klose, M.; Voitekhovich, S. V.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. *Z. Phys. Chem.* **2011**, 225, 363–371.
- [115] Herrmann, A.-K.; Formanek, P.; Borchardt, L.; Klose, M.; Giebeler, L.; Eckert, J.; Kaskel, S.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 1074–1083.
- [116] Liu, W.; Herrmann, A.-K.; Geiger, D.; Borchardt, L.; Simon, F.; Kaskel, S.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2012**, 51, 5743–5747.
- [117] Wen, D.; Liu, W.; Herrmann, A.-K.; Eychmüller, A. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 4380–4385.
- [118] Wen, D.; Herrmann, A.-K.; Borchardt, L.; Simon, F.; Liu, W.; Kaskel, S.; Eychmüller, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 2727–2730.
- [119] Cai, B.; Wen, D.; Liu, W.; Herrmann, A.-K.; Benad, A.; Eychmüller, A. *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2015**, 54, 13101–13105.
- [120] Ranmohotti, K. G. S.; Gao, X.; Arachchige, I. U. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 3528–3534.
- [121] Gao, X.; Esteves, R. J.; Luong, T. T. H.; Jaini, R.; Arachchige, I. U. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 7993–8002.

- [122] Lesnyak, V.; Voitekhovich, S. V.; Gaponik, P. N.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4090–4096.
- [123] Voitekhovich, S. V.; Lesnyak, V.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. *Small* **2015**, *11*, 5728–5739.
- [124] Wolf, A.; Lesnyak, V.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2188–2193.
- [125] Rengers, C.; Voitekhovich, S. V.; Kittler, S.; Wolf, A.; Adam, M.; Gaponik, N.; Kaskel, S.; Eychmüller, A. *Nanoscale* **2015**, *7*, 12713–12721.
- [126] Lesnyak, V.; Wolf, A.; Dubavik, A.; Borchardt, L.; Voitekhovich, S. V.; Gaponik, N.; Kaskel, S.; Eychmüller, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13413–13420.
- [127] Hendel, T.; Lesnyak, V.; Kühn, L.; Herrmann, A.-K.; Bigall, N. C.; Borchardt, L.; Kaskel, S.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1903–1911.
- [128] Hendel, T.; Wendt, R.; Märker, B.; Dubavik, A.; Herrmann, A.-K.; Formanek, P.; Wollgarten, M.; Eychmüller, A.; Rademann, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, submitted.
- [129] Gill, S. K.; Hope-Weeks, L. J. *Chem. Commun.* **2009**, 4384–4386.
- [130] Gill, S. K.; Brown, P.; Hope-Weeks, L. J. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, *57*, 68–75.
- [131] Sekiguchi, S.; Niikura, K.; Iyo, N.; Matsuo, Y.; Eguchi, A.; Nakabayashi, T.; Ohta, N.; Ijio, K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 4169–4173.
- [132] Nahar, L.; Esteves, R. J. A.; Hafiz, S.; Özgür, Ü.; Arachchige, I. U.; Ag, C.; Assembly, N. *ACS Nano* **2015**, *9*, 9810–9821.
- [133] Rechberger, F.; Heiligt, F. J.; Süess, M. J.; Niederberger, M. *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2014**, *53*, 6823–6826.
- [134] Heiligt, F. J.; Airaghi Leccardi, M. J. I.; Erdem, D.; Süess, M. J.; Niederberger, M.; Süess, M. J.; Niederberger, M. *Nanoscale* **2014**, *6*, 13213–13221.
- [135] Heiligt, F. J.; Cheng, W.; de Mendonça, V. R.; Süess, M. J.; Hametner, K.; Günther, D.; Ribeiro, C.; Niederberger, M. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5576–5584.
- [136] Freytag, A.; Sánchez-Paradinas, S.; Naskar, S.; Wendt, N.; Colombo, M.; Pugliese, G.; Poppe, J.; Demirci, C.; Kretschmer, I.; Bahnemann, D. W.; Behrens, P.; Bigall, N. C. *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2016**, *55*, 1200–1203.
- [137] Vereshchagin, L.; Petrov, A.; Kizhnyaev, V.; Pokatilov, F.; Smirnov, A. *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, 1049–1055.
- [138] Cantillo, D.; Gutmann, B.; Kappe, C. O. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 10882–10890.

- [139] Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [140] Rogach, A. L.; Franzl, T.; Klar, T. A.; Feldmann, J.; Gaponik, N.; Lesnyak, V.; Shavel, A.; Eychmüller, A.; Rakovich, Y. P.; Donegan, J. F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14628–14637.
- [141] Shavel, A.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19280–19284.
- [142] *Aus einem privaten Gespräch mit Dr. V. Lesnyak am 02.12.2014.*
- [143] Brown, K. R.; Walter, D. G.; Natan, M. J. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 306–313.
- [144] Zhu, T.; Vasilev, K.; Kreiter, M.; Mittler, S.; Knoll, W. *Langmuir* **2003**, *19*, 9518–9525.
- [145] Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *Langmuir* **2001**, *17*, 6782–6786.
- [146] Lide, D. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition*; CRC Press: Boca Raton, FL, 2004.
- [147] Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55–75.
- [148] Sivaraman, S. K.; Kumar, S.; Santhanam, V. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *361*, 543–547.
- [149] Polte, J.; Herder, M.; Erler, R.; Rolf, S.; Fischer, A.; Würth, C.; Thünemann, A. F.; Kraehnert, R.; Emmerling, F. *Nanoscale* **2010**, *2*, 2463–2469.
- [150] Polte, J.; Erler, R.; Thünemann, A. F.; Emmerling, F.; Kraehnert, R. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9209–9211.
- [151] Nečas, D.; Klapetek, P. *Cent. Eur. J. Phys.* **2012**, *10*, 181–188.
- [152] Polte, J.; Tuae, X.; Wuithschick, M.; Fischer, A.; Thünemann, A. F.; Rademann, K.; Kraehnert, R.; Emmerling, F. *ACS Nano* **2012**, *6*, 5791–5802.
- [153] Wuithschick, M.; Paul, B.; Bienert, R.; Sarfraz, A.; Vainio, U.; Sztucki, M.; Kraehnert, R.; Strasser, P.; Rademann, K.; Emmerling, F.; Polte, J. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4679–4689.
- [154] Hendel, T.; Diplomarbeit; TU Dresden; 2009.
- [155] Gaponik, N.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Hoppe, K.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7177–7185.
- [156] He, Y.; Sai, L. M.; Lu, H. T.; Hu, M.; Lai, W. Y.; Fan, Q. L.; Wang, L. H.; Huang, W. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 359–365.

- [157] Lesnyak, V.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2905–2929.
- [158] Vossmeier, T.; Katsikas, L.; Giersig, M.; Popovic, I.; Diesner, K.; Chemseddine, A.; Eychmüller, A.; Weller, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7665–7673.
- [159] Gaponik, N.; Hickey, S. G.; Dorfs, D.; Rogach, A. L.; Eychmüller, A. *Small* **2010**, *6*, 1364–1378.
- [160] Gericke, E.; Masterarbeit; Humboldt-Universität zu Berlin; 2015.
- [161] Gericke, E.; Hendel, T.; Leubner, S.; Tatchev, D. M.; Dubavik, A.; Gaponik, N.; Eychmüller, A.; Hoell, A.; Rademann, K. *J. Phys. Chem. C* **2016**, in preparation.
- [162] Wang, X.; Qu, L.; Zhang, J.; Peng, X.; Xiao, M. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1103–1106.
- [163] Kapitonov, A. M.; Stupak, A. P.; Gaponenko, S. V.; Petrov, E. P.; Rogach, A. L.; Eychmüller, A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10109–10113.
- [164] Schöps, O.; Le Thomas, N.; Woggon, U.; Artemyev, M. V. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2074–2079.
- [165] Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3rd ed.; Springer: New York, 2006.
- [166] Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2854–2860.
- [167] Rogach, A. L.; Katsikas, L.; Kornowski, A.; Su, D.; Eychmüller, A.; Weller, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1772–1778.
- [168] Rogach, A. L.; Klar, T. A.; Lupton, J. M.; Meijerink, A.; Feldmann, J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1208–1221.
- [169] Bao, H.; Gong, Y.; Li, Z.; Gao, M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3853–3859.
- [170] Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545–610.
- [171] Yu, W. W.; Wang, Y. A.; Peng, X. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4300–4308.
- [172] Leubner, S.; Hatami, S.; Esendemir, N.; Lorenz, T.; Joswig, J.-O.; Lesnyak, V.; Recknagel, S.; Gaponik, N.; Resch-Genger, U.; Eychmüller, A. *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 12733–12740.
- [173] Aoyagi, T.; Terashima, O.; Suzuki, N.; Matsui, K.; Nagase, Y. *J. Controlled Release* **1990**, *13*, 63–71.
- [174] Zhang, H.; Cui, Z.; Wang, Y.; Zhang, K.; Ji, X.; Lü, C.; Yang, B.; Gao, M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 777–780.

- [175] Jiang, P.; Schroeder, T.; Bath, M.; Lesnyak, V.; Gaponik, N.; Eychmüller, A.; Benson, O. *Opt. Express* **2012**, *20*, 11536–11547.
- [176] Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- [177] Eustis, S.; El-Sayed, M. A. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 209–217.
- [178] Zhao, P.; Li, N.; Astruc, D. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 638–665.
- [179] Bigall, N. C.; Reitzig, M.; Naumann, W.; Simon, P.; van Pée, K.-H.; Eychmüller, A. *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2008**, *47*, 7876–7879.
- [180] Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M.; Ung, T. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1259–1270.
- [181] Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y.-T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321–335.
- [182] Bain, C. D.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1989**, *5*, 1370–1378.
- [183] Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554.
- [184] Giersig, M.; Mulvaney, P. *Langmuir* **1993**, *9*, 3408–3413.
- [185] www.sartorius.com/fileadmin/fm-dam/sartorius_media/Lab-Products-and-Services/Lab-Filtration/Ultrafiltration-Devices/Vivaspin-Centrisart/Photos/LT_Vivaspin2_1580_RGB.jpg; Abgerufen: 18.02.2015.
- [186] Liz-Marzán, L. M. *Langmuir* **2005**, *22*, 32–41.
- [187] Willets, K. A.; Van Duyne, R. P. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 267–297.
- [188] Huang, X.; El-Sayed, M. A. *J. Adv. Res.* **2010**, *1*, 13–28.
- [189] Rodríguez-Fernández, J.; Pérez-Juste, J.; García de Abajo, F. J.; Liz-Marzán, L. M. *Langmuir* **2006**, *22*, 7007–7010.
- [190] Mulvaney, P. *Langmuir* **1996**, *12*, 788–800.
- [191] Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P. *Langmuir* **1996**, *12*, 4329–4335.
- [192] Hutchings, G. J. *Chem. Commun.* **2008**, 1148–1164.
- [193] Edwards, J. K.; Hutchings, G. J. *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2008**, *47*, 9192–9198.
- [194] Gao, F.; Wang, Y.; Goodman, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5734–5735.
- [195] Zhang, H.; Watanabe, T.; Okumura, M.; Haruta, M.; Toshima, N. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 49–52.

- [196] Kaiser, J.; Leppert, L.; Welz, H.; Polzer, F.; Wunder, S.; Wanderka, N.; Albrecht, M.; Lunkenbein, T.; Breu, J.; Kümmel, S.; Lu, Y.; Ballauff, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6487–6495.
- [197] Zhang, H.; Watanabe, T.; Okumura, M.; Haruta, M.; Toshima, N. *J. Catal.* **2013**, *305*, 7–18.
- [198] Märker, B.; Diplomarbeit; Humboldt-Universität zu Berlin; 2013.
- [199] Cheong, S.; Watt, J. D.; Tilley, R. D. *Nanoscale* **2010**, *2*, 2045–2053.
- [200] Kettemann, F.; Wuithschick, M.; Caputo, G.; Kraehnert, R.; Pinna, N.; Rademann, K.; Polte, J. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 1865–1870.
- [201] Creighton, J. A.; Eadon, D. G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3881–3891.
- [202] Fertitta, E.; Masterarbeit; Humboldt-Universität zu Berlin; 2011.
- [203] Fenger, R.; Fertitta, E.; Kirmse, H.; Thünemann, A. F.; Rademann, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9343–9349.
- [204] Haas, S.; Fenger, R.; Fertitta, E.; Rademann, K. *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 1353–1360.
- [205] Wang, G.; Van Hove, M. A.; Ross, P. N.; Baskes, M. I. *Prog. Surf. Sci.* **2005**, *79*, 28–45.
- [206] Martin, M. N.; Basham, J. I.; Chando, P.; Eah, S.-K. *Langmuir* **2010**, *26*, 7410–7417.
- [207] Shirley, D. A. *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4709–4714.
- [208] Rangel, T.; Kecik, D.; Trevisanutto, P. E.; Rignanesi, G.-M.; Van Swygenhoven, H.; Olevano, V. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 125125.
- [209] Grzelczak, M.; Pérez-Juste, J.; Rodríguez-González, B.; Liz-Marzán, L. M. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3946–3951.
- [210] Huang, W.; Qian, W.; El-Sayed, M. A.; Ding, Y.; Wang, Z. L. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10751–10757.
- [211] Fernández-López, C.; Mateo-Mateo, C.; Álvarez-Puebla, R. A.; Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M. *Langmuir* **2009**, *25*, 13894–13899.
- [212] Reddy, N. K.; Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Lang, P. R.; Dhont, J. K. G.; Liz-Marzán, L. M.; Vermant, J. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4935–4944.
- [213] Bastús, N. G.; Comenge, J.; Puentes, V. *Langmuir* **2011**, *27*, 11098–11105.
- [214] Eichelbaum, M.; Rademann, K.; Hoell, A.; Tatchev, D. M.; Weigel, W.; Stöcker, R.; Pacchioni, G. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 135701.

- [215] Simo, A.; Polte, J.; Pfänder, N.; Vainio, U.; Emmerling, F.; Rademann, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18824–18833.
- [216] Schmid, G.; Corain, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3081–3098.
- [217] Zhang, J.; Riabinina, D.; Chaker, M.; Ma, D. *Langmuir* **2012**, *28*, 2858–2865.
- [218] Decher, G. *Science* **1997**, *277*, 1232–1237.
- [219] Ott, L. S.; Finke, R. G. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1075–1100.
- [220] Schneider, G.; Decher, G. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1833–1839.
- [221] Peck, J. A.; Tait, C. D.; Swanson, B. I.; Brown Jr., G. E. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1991**, *55*, 671–676.
- [222] Wuithschick, M.; Birnbaum, A.; Witte, S.; Sztucki, M.; Vainio, U.; Pinna, N.; Rademann, K.; Emmerling, F.; Kraehnert, R.; Polte, J. *ACS Nano* **2015**, *9*, 7052–7071.
- [223] Kumar, S.; Gandhi, K. S.; Kumar, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 3128–3136.
- [224] Burdick, G. A. *Phys. Rev.* **1963**, *129*, 138–150.
- [225] Ehrenreich, H.; Philipp, H. R. *Phys. Rev.* **1962**, *128*, 1622–1629.
- [226] Courths, R.; Cord, B.; Wern, H.; Hüfner, S. *Phys. Scr.* **1983**, *T4*, 144–147.
- [227] Wang, H.; Tam, F.; Grady, N. K.; Halas, N. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18218–18222.
- [228] von Issendorff, B.; Cheshnovsky, O. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *56*, 549–580.
- [229] Lecoultré, S.; Rydlo, A.; Félix, C.; Buttet, J.; Gilb, S.; Harbich, W. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 074302.
- [230] Lecoultré, S.; Rydlo, A.; Félix, C.; Buttet, J.; Gilb, S.; Harbich, W. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 074303.
- [231] Lecoultré, S.; Rydlo, A.; Buttet, J.; Félix, C.; Gilb, S.; Harbich, W. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 184504.
- [232] Johnson, P. B.; Christy, R. W. *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 1315–1323.
- [233] Sosebee, T.; Giersig, M.; Holzwarth, A.; Mulvaney, P. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 40–49.
- [234] Oldfield, G.; Ung, T.; Mulvaney, P. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1519–1522.
- [235] Kongkanand, A.; Tvrdy, K.; Takechi, K.; Kuno, M.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4007–4015.

- [236] Wang, P.; Huang, B.; Dai, Y.; Whangbo, M.-H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9813–9825.
- [237] Dawson, A.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 960–966.
- [238] Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4943–4950.
- [239] Fox, M. A.; Dulay, M. T. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 341–357.
- [240] Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates Jr., J. T. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735–758.
- [241] Bavykin, D. V.; Friedrich, J. M.; Walsh, F. C. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2807–2824.
- [242] Nosaka, Y.; Norimatsu, K.; Miyama, H. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *106*, 128–131.
- [243] Kamat, P. V.; Shanghavi, B. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7675–7679.
- [244] Chen, W.-T.; Yang, T.-T.; Hsu, Y.-J. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7204–7206.
- [245] Chandrasekharan, N.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10851–10857.
- [246] Haberer, E. D.; Joo, J. H.; Hodelin, J. F.; Hu, E. L. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 415206.
- [247] Bhandari, S.; Deepa, M.; Sharma, S. N.; Joshi, A. G.; Srivastava, A. K.; Kant, R. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14606–14613.
- [248] Elmaleh, E.; Saunders, A. E.; Costi, R.; Salant, A.; Banin, U. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4312–4317.
- [249] Simon, T.; Bouchonville, N.; Berr, M. J.; Vaneski, A.; Adrović, A.; Volbers, D.; Wyrwich, R.; Döblinger, M.; Susha, A. S.; Rogach, A. L.; Jäckel, F.; Stolarczyk, J. K.; Feldmann, J. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 1013–1018.
- [250] Tang, Z.; Kotov, N. A.; Giersig, M. *Science* **2002**, *297*, 237–240.
- [251] Aldana, J.; Wang, Y. A.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8844–8850.
- [252] Poznyak, S. K.; Osipovich, N. P.; Shavel, A.; Talapin, D. V.; Gao, M.; Eychmüller, A.; Gaponik, N. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1094–1100.
- [253] Gaponik, N.; Poznyak, S. K.; Osipovich, N. P.; Shavel, A.; Eychmüller, A. *Microchim. Acta* **2007**, *160*, 327–334.
- [254] Cardona, M.; Ley, L. *Photoemission in solids 1. General principles*; Springer: Berlin / Heidelberg, 1978.
- [255] Archer, M.; Nozik, A. *Series of Photoconversion of Solar Energy - Vol. 3: Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion*; Imperial College Press: London, 2008.

- [256] Costi, R.; Saunders, A. E.; Elmalem, E.; Salant, A.; Banin, U. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 637–641.
- [257] Sodha, M. S.; Dubey, P. K. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2002**, *3*, 139–144.
- [258] Kiyonaga, T.; Fujii, M.; Akita, T.; Kobayashi, H.; Tada, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6553–6561.
- [259] Haruta, M. *Catal. Today* **1997**, *36*, 153–166.
- [260] Swayambunathan, V.; Hayes, D.; Schmidt, K. H.; Liao, Y. X.; Meisel, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3831–3837.
- [261] Rogach, A. L. *Mater. Sci. Eng. B Adv. Funct. Solid-State Mater.* **2000**, *69-70*, 435–440.
- [262] Collier, C. P.; Saykally, R. J.; Shiang, J. J.; Henrichs, S. E.; Heath, J. R. *Science* **1997**, *277*, 1978–1981.
- [263] Ung, T.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3441–3452.
- [264] Förster, T. *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55–75.
- [265] Kagan, C. R.; Murray, C. B.; Bawendi, M. G. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 8633–8643.
- [266] Franzl, T.; Klar, T. A.; Schietinger, S.; Rogach, A. L.; Feldmann, J. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1599–1603.
- [267] Niebling, T.; Zhang, F.; Ali, Z.; Parak, W. J.; Heimbrodt, W. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 104701.
- [268] Komarala, V. K.; Rakovich, Y. P.; Bradley, A. L.; Byrne, S. J.; Gun'ko, Y. K.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 253118.
- [269] Ma, X.; Fletcher, K.; Kipp, T.; Grzelczak, M. P.; Wang, Z.; Guerrero-Martínez, A.; Pastoriza-Santos, I.; Kornowski, A.; Liz-Marzán, L. M.; Mews, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2466–2471.
- [270] Nikoobakht, B.; Burda, C.; Braun, M.; Hun, M.; El-Sayed, M. A. *Photochem. Photobiol.* **2002**, *75*, 591–597.
- [271] Zhang, J.; Badugu, R.; Lakowicz, J. R. *Plasmonics* **2008**, *3*, 3–11.
- [272] Hollemann, A. F.; Wiberg, N. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102nd ed.; de Gruyter, 2007.
- [273] He, W.; Zhou, Y.-T.; Wamer, W. G.; Boudreau, M. D.; Yin, J.-J. *Biomaterials* **2012**, *33*, 7547–7555.
- [274] He, W.; Zhou, Y.-T.; Wamer, W. G.; Hu, X.; Wu, X.; Zheng, Z.; Boudreau, M. D.; Yin, J.-J. *Biomaterials* **2013**, *34*, 765–773.

- [275] Rajabi, F.; Kakeshpour, T.; Saidi, M. R. *Catal. Commun.* **2013**, *40*, 13–17.
- [276] Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848–1906.
- [277] Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1403.
- [278] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [279] McBain, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 699–700.
- [280] Cohan, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 433–435.
- [281] Naumov, S.; Ph.D. thesis; Universität Leipzig; 2009.
- [282] Valiullin, R.; Naumov, S.; Galvosas, P.; Kärger, J.; Woo, H.-J.; Porcheron, F.; Monson, P. A. *Nature* **2006**, *443*, 965–968.
- [283] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- [284] De Lange, M. F.; Vlugt, T. J. H.; Gascon, J.; Kapteijn, F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *200*, 199–215.
- [285] Isayev, A.; Mandelbaum, S. *Polym. Eng. Sci.* **1991**, *31*, 1051–1056.
- [286] Crooker, S. A.; Hollingsworth, J. A.; Tretiak, S.; Klimov, V. I. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 186802.
- [287] Rogach, A. L.; Eychmüller, A.; Hickey, S. G.; Kershaw, S. V. *Small* **2007**, *3*, 536–557.
- [288] Dabbousi, B. O.; Rodriguez-Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9463–9475.
- [289] Dorfs, D.; Hickey, S. G.; Eychmüller, A. In *Nanotechnologies Life Sci.*; Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007.
- [290] Yang, T.-T.; Chen, W.-T.; Hsu, Y.-J.; Wei, K.-H.; Lin, T.-W. T.-Y. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11414–11420.
- [291] Tada, H.; Teranishi, K.; Inubushi, Y.-i.; Ito, S. *Langmuir* **2000**, *16*, 3304–3309.
- [292] Bard, A.; Fox, M. A. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 141–145.
- [293] Pérez-Juste, J.; Rodríguez-González, B.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1065–1071.
- [294] Hu, J.; Li, L.-s.; Yang, W.; Manna, L.; Wang, L.-w.; Alivisatos, A. P. *Science* **2001**, *292*, 2060–2063.
- [295] Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1870–1901.

- [296] Bienert, R.; Emmerling, F.; Thünemann, A. F. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *395*, 1651–1660.
- [297] Krumrey, M.; Gleber, G.; Scholze, F.; Wernecke, J. *Meas. Sci. Technol.* **2011**, *22*, 094032.

Anhang

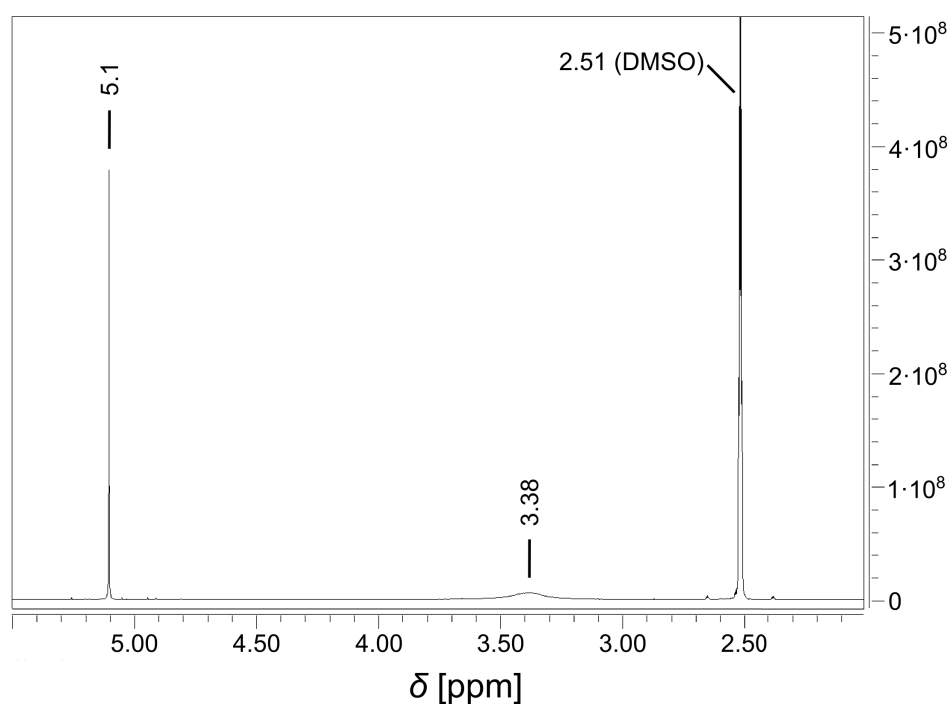


Abbildung 7.1: ^1H -NMR der ersten Synthesestufe 5-Chloromethyltetrazol in DMSO

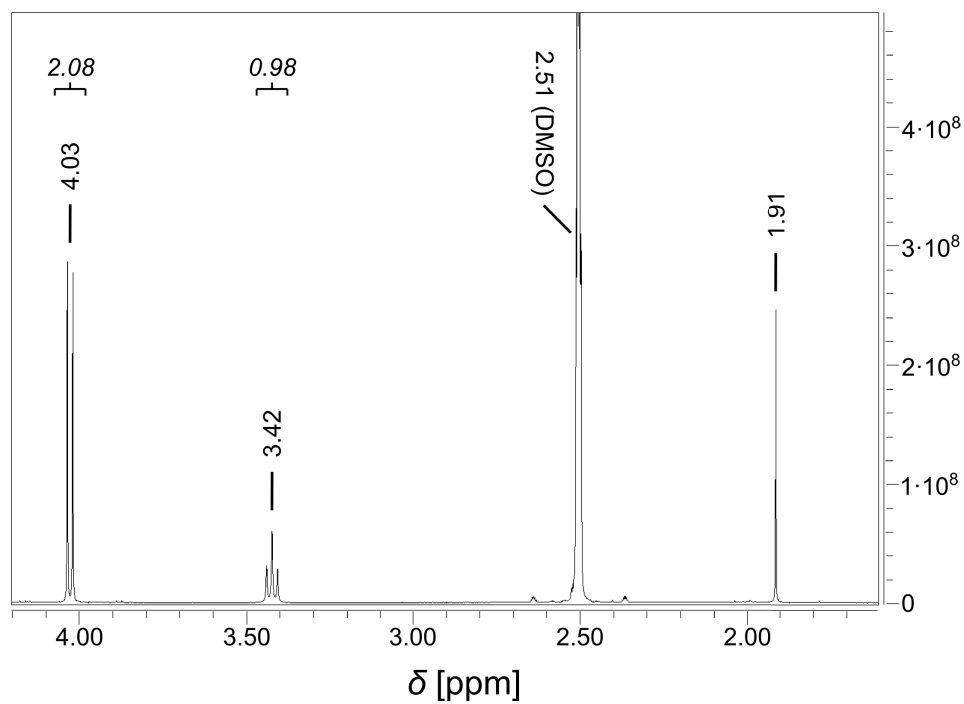


Abbildung 7.2: ^1H -NMR der zweiten Synthesestufe 5-Mercaptomethyltetrazol in DMSO

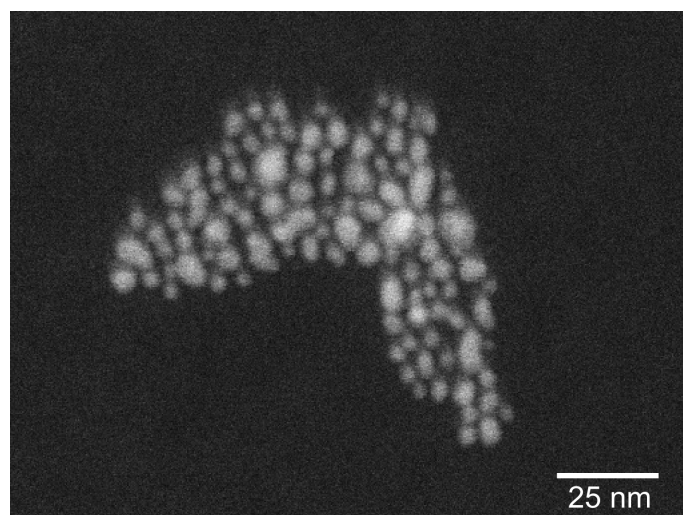


Abbildung 7.3: Repräsentative STEM-Aufnahme Citrat-stablisierter AuPd₂₅-NP.

		GNP ^{BH4}			GNP ^{cit}						
rein halbverd.		Probe r ₄ 2.15 (0.2686) /1.5	Probe r ₅ 2.14 (0.2673) /1.7	Probe r ₆ 2.18 (0.2728) /2.5	Probe r ₇ 2.29 (0.286) /6.5	Probe r ₉ 2.33 (0.2914) /8.7	Probe r ₁₁ 2.38 (0.2977) /11.3	Probe r ₁₃ 2.43 (0.3033) /14.6	Probe r ₁₆ 2.63 (0.3285) /21.2	Probe r ₁₇ 2.66 (0.333) /23.6	Probe r ₁₈ 2.68 (0.3352) /27.8
PVP 10 kDa	25 mg/L	-	-	-	2.39 (0.2984) 4.3 %/6.5	2.41 (0.3015) 3.5 %/9.1	2.46 (0.3078) 3.4 %/11.3	-	-	-	-
	50 mg/L	-	-	-	2.4 (0.3004) 5 %/6.5	2.42 (0.3025) 3.8 %/8.8	2.49 (0.3108) 4.4 %/11.3	-	-	-	-
	125 mg/L	-	-	-	2.42 (0.3023) 5.8 %/6.5	2.43 (0.3034) 4.1 %/8.8	2.47 (0.309) 3.8 %/11.3	-	-	-	-
PVP 40 kDa	25 mg/L	-	-	-	2.38 (0.2972) 3.9 %/6.5	2.41 (0.3015) 3.4 %/8.9	2.45 (0.3058) 2.8 %/11.8	-	-	-	-
	50 mg/L	2.62 (0.3277) 22 %/1.6	2.53 (0.3165) 18.4 %/1.7	2.43 (0.3039) 11.4 %/2.6	2.39 (0.2989) 4.5 %/6.5	2.42 (0.302) 3.6 %/9.1	2.48 (0.3098) 4.1 %/12.0	2.52 (0.3144) 3.6 %/14.9	2.68 (0.3346) 1.9 %/22.7	2.73 (0.341) 2.4 %/25.7	2.71 (0.3382) 0.9 %/27.8
	125 mg/L	-	-	-	2.4 (0.2994) 4.7 %/6.5	2.42 (0.3028) 3.9 %/8.8	2.47 (0.3092) 3.9 %/11.9	-	-	-	-
PVP 58 kDa	25 mg/L	-	-	-	2.38 (0.2974) 4 %/6.5	2.41 (0.3008) 3.4 %/8.9	2.45 (0.3063) 2.9 %/11.3	-	-	-	-
	50 mg/L	-	-	-	2.39 (0.2984) 4.3 %/6.5	2.41 (0.3011) 3.3 %/9.0	2.46 (0.307) 3.1 %/11.3	-	-	-	-
	125 mg/L	-	-	-	2.4 (0.3005) 5.1 %/6.5	2.42 (0.3031) 4 %/8.8	2.48 (0.3094) 3.9 %/11.5	-	-	-	-
Plu F-127	25 mg/L	-	-	-	2.36 (0.2956) 3.4 %/6.5	2.4 (0.2995) 2.8 %/8.7	2.45 (0.3058) 2.7 %/11.4	-	-	-	-
	50 mg/L	2.39 (0.2992) 11.4 %/1.6	2.34 (0.2931) 9.7 %/1.7	2.34 (0.2926) 7.3 %/2.5	2.38 (0.297) 3.8 %/6.5	2.4 (0.2999) 2.9 %/8.8	2.44 (0.3056) 2.7 %/11.3	2.5 (0.3121) 3.7 %/15.0	2.74 (0.3431) 2.6 %/22.8	2.76 (0.3446) 2.7 %/26.9	2.75 (0.3435) 2.0 %/29.2
	125 mg/L	-	-	-	2.4 (0.3004) 5 %/6.5	2.41 (0.3018) 3.6 %/8.8	2.47 (0.3068) 3.7 %/11.3	-	-	-	-

Tabelle 7.1: Zusammenstellung der spektroskopischen und SAXS-Daten der GNP nach sterischer Stabilisierung. Enthalten sind der ermittelte Extinktionskoeffizient bei 400 nm (ϵ_{400} in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), die zugehörigen Abs_{400} , die relative Abweichung von der reinen GNP-Lösung (% Abw.) und der mittlere Partikelradius (r in nm). Ein Datensatz besteht aus ϵ_{400} (Abs_{400}) in der oberen Zeile und % Abw./ r in der unteren Zeile.

Stoffmengen- anteil GNP_{BH_4}	Abs ₄₀₀ (lin. Reg.) $\text{GNP}_{\text{BH}_4} + \text{H}_2\text{O}$	Abs ₄₀₀ $\text{GNP}_{\text{BH}_4} + \text{HAuCl}_4$	rel. Abw. [%]	abs. Abw.	pH-Wert $\text{GNP}_{\text{BH}_4} + \text{HAuCl}_4$	Abs ₄₀₀ $\text{H}_2\text{O} + \text{HAuCl}_4$	HAuCl_4 -Konz. [mM]
1	1.1139	1.1165	0.2	0.0026	5.07	0	0
0.84	0.9366	0.8968	-4.2	-0.0398	3.82	0.0053	0.079
0.73	0.8076	0.7917	-2.0	-0.0159		0.0111	0.136
0.64	0.7095	0.7253	2.2	0.0158	3.53	0.0156	0.18
0.57	0.6325	0.664	5.0	0.0315		0.0209	0.214
0.53	0.5897	0.6265	6.2	0.0368		0.0213	0.233
0.50	0.5522	0.5963	8.0	0.044	3.38	0.0256	0.25
0.42	0.4636	0.5142	10.9	0.0506		0.0329	0.289
0.36	0.3991	0.4583	14.8	0.0593	3.3	0.0376	0.318
0.32	0.35	0.4137	18.2	0.0637		0.0421	0.34
0.29	0.3115	0.3785	21.5	0.067	3.25	0.0452	0.357
0.27	0.2901	0.3626	25.0	0.0724		0.0469	0.367
0.25	0.2714	0.343	26.4	0.0716	3.23	0.0485	0.375

Tabelle 7.2: Vollständige Zusammenstellung der Abs₄₀₀-Werte für die Verdünnung von GNP_{BH_4} mit Wasser und HAuCl_4 -Lösung inklusive der resultierenden pH-Werte sowie zum Vergleich die Abs₄₀₀-Werte der Verdünnung von HAuCl_4 -Lösung mit Wasser.

Stoffmengen- anteil GNP_{cit}	Abs ₄₀₀ (lin. Reg.) $\text{GNP}_{\text{cit}} + \text{H}_2\text{O}$	Abs ₄₀₀ $\text{GNP}_{\text{cit}} + \text{HAuCl}_4$	rel. Abw. [%]	abs. Abw.	pH-Wert $\text{GNP}_{\text{cit}} + \text{HAuCl}_4$	Abs ₄₀₀ $\text{H}_2\text{O} + \text{HAuCl}_4$	HAuCl_4 -Konz. [mM]
1	1.1839	1.1895	0.5	0.0055	6.6	0	0
0.98	1.1551	1.1723	1.5	0.0172		0.0004	0.012
0.95	1.1277	1.1397	1.1	0.012		0.0012	0.024
0.93	1.1015	1.1094	0.7	0.0079		0.002	0.035
0.91	1.0765	1.0857	0.9	0.0092		0.0027	0.045
0.89	1.0527	1.0604	0.7	0.0078	6.54	0.003	0.056
0.87	1.0298	1.0385	0.8	0.0087		0.0034	0.065
0.83	0.987	0.995	0.8	0.008		0.0056	0.083
0.80	0.9477	0.9595	1.2	0.0118		0.0072	0.1
0.77	0.9113	0.9245	1.4	0.0132		0.0099	0.115
0.71	0.8464	0.8609	1.7	0.0145		0.0112	0.143
0.67	0.7902	0.8085	2.3	0.0184	6.38	0.0144	0.167
0.63	0.7409	0.762	2.8	0.0211		0.0168	0.188
0.59	0.6975	0.7192	3.1	0.0216		0.0192	0.206
0.56	0.6589	0.6859	4.1	0.027		0.0211	0.222
0.53	0.6244	0.6512	4.3	0.0268		0.0235	0.237
0.50	0.5933	0.6209	4.7	0.0276	6.15	0.0256	0.25
0.45	0.5396	0.5715	5.9	0.0319		0.03	0.273
0.42	0.4949	0.5283	6.8	0.0334		0.0333	0.292
0.38	0.457	0.4935	8.0	0.0365		0.0357	0.308
0.36	0.4245	0.4593	8.2	0.0348		0.0386	0.321
0.33	0.3964	0.4321	9.0	0.0357	5.55	0.0405	0.333
0.31	0.3718	0.4092	10.0	0.0374		0.0421	0.344
0.29	0.3501	0.388	10.8	0.0379		0.0443	0.353
0.28	0.3308	0.3691	11.6	0.0383		0.0468	0.361
0.26	0.3135	0.3553	13.3	0.0418		0.0471	0.368
0.25	0.298	0.3388	13.7	0.0408	5.11	0.0485	0.375

Tabelle 7.3: Vollständige Zusammenstellung der Abs₄₀₀-Werte für die Verdünnung von GNP_{cit} mit Wasser und HAuCl_4 -Lösung inklusive der resultierenden pH-Werte sowie zum Vergleich die Abs₄₀₀-Werte der Verdünnung von HAuCl_4 -Lösung mit Wasser.

Methode	Messabweichung	Nachweisgrenze	Kommentar
ICP-MS	$< 2 \%$ ⁴⁶	$< 1 \text{ pg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ⁴⁷ (ca. $5.1 \cdot 10^{-12} \text{ M}$)	- Matrixeffekte der GNP-Lösung können Messabweichung und Nachweisgrenze beeinträchtigen.
SAXS ^{296, 297}	$< 1 \%$		- Mit einem Standard-SAXS-Aufbau können NP mit Radien von 1 - 20 nm vermessen werden. - Die Nachweisgrenze hängt stark von Messapparatur (Detektor, Röntgenquelle, ...) und untersuchtem System ab. So steigt die Streuintensität quadratisch mit dem Elektronendichtekontrast und skaliert mit r^6 (Partikelradius). Die pauschale Angabe einer Nachweisgrenze ist daher nicht möglich.
ASV	$2-3 \%$ ^{52, 53}	$1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ ^{52, 53}	- zunächst Auflösen der GNP (z. B. mit Königswasser) und kathodisches Abscheiden des Goldes auf der Elektrode notwendig - ASV-Analysen von GNP in Bioanalytik ergaben vergleichbare Nachweisgrenzen, aber eine leicht verminderte Messabweichung. ^{54, 55}
Kathodische Voltammetrie	$5-6 \%$ ^{56, 57}	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ ^{56, 57}	- betrifft sowohl „ <i>linear-sweep</i> “- als auch „ <i>differential-pulse</i> “-Modus
AAS	-	$1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ⁵⁹ (ca. $5.1 \cdot 10^{-9} \text{ M}$)	- GNP müssen zunächst auf Elektrode adsorbiert werden. - Vollständige Atomisierung der GNP in der Acetylen-Flamme (2300–2900 °C) ist noch Gegenstand wissenschaftlicher Diskussionen.
ICP-OES	$10-20 \%$	$5.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ⁶⁰ (ca. $2.7 \cdot 10^{-8} \text{ M}$)	- Matrix der GNP-Lösung kann zu Verschlechterung von Messabweichung und Nachweisgrenze führen.
NAA	1% ⁶³	$< 1 \text{ ppm}$ ^{61, 62} (ca. $5.1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$)	- Messabweichung anhand einer Gold(I)-Salzlösung im für Goldkolloide typischen Konzentrationsbereich ($< 0.25 \text{ mM}$) bestimmt. - Au(0)-Konzentration in GNP-Lösungen wird in Bezug auf einen metallischen Goldstandard (z. B. dünne Goldfolie) ermittelt. ⁵⁹
Abs ₄₀₀	0.1%	ca. $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	- Nachteile: Neutronenquelle notwendig; Probe verbleibt radioaktiv - Messungen sind in Gegenwart von bei 400 nm absorbierenden Substanzen kaum möglich.

Tabelle 7.4: Verschiedene analytische Methoden zur quantitativen Gold-Konzentrationsbestimmung verglichen anhand ihrer Messabweichung und Nachweisgrenzen.

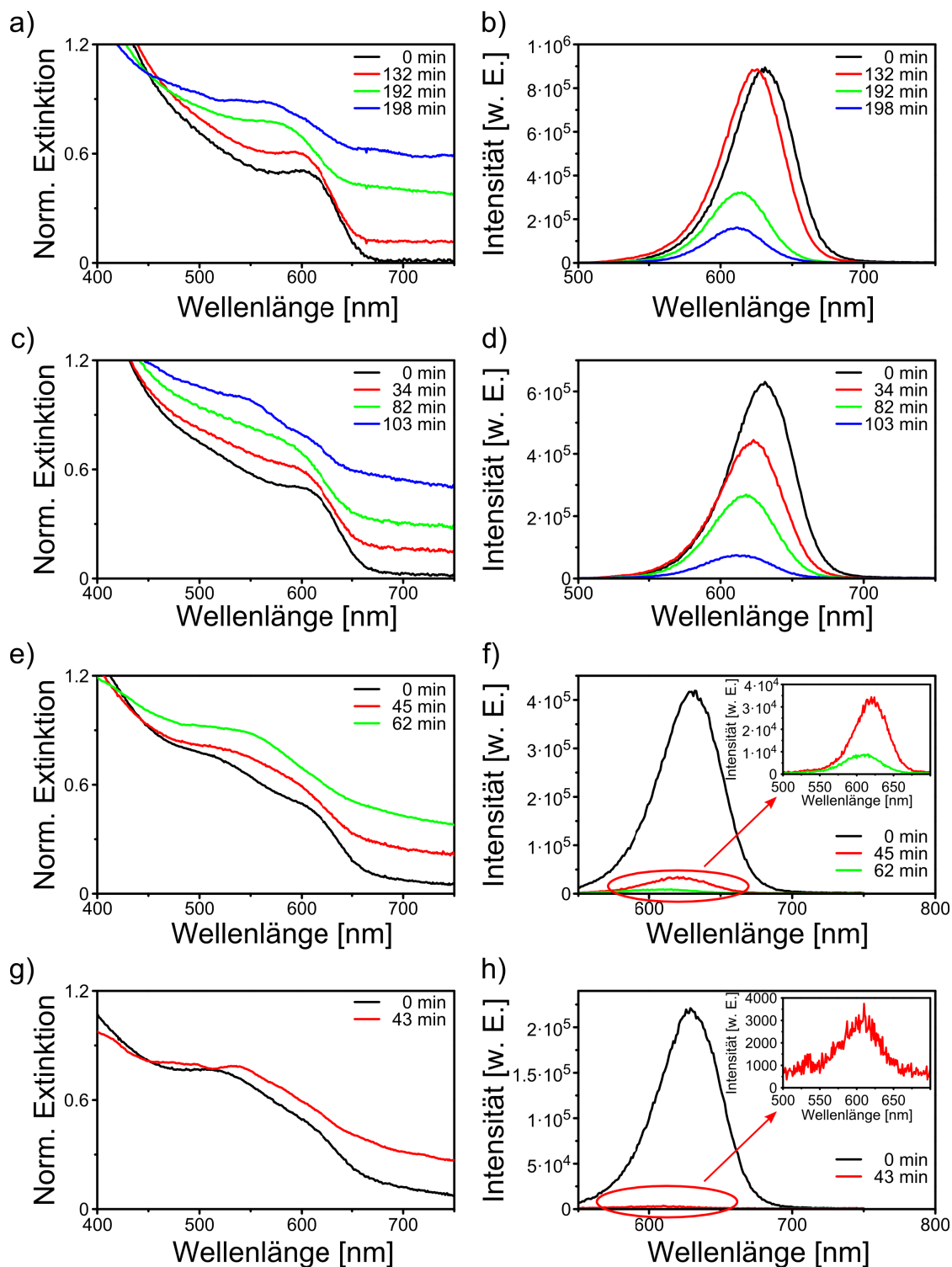


Abbildung 7.4: Zeitlicher Verlauf der UV-Vis- und Fluoreszenzspektren der Kolloidmischungen G1 (a und b), G2 (c und d), G4 (e und f) und G6 (g und h) während der photochemischen Destabilisierung (vgl. Abschnitt 5.4.1). Die Absorptionsspektren wurden zur besseren Übersichtlichkeit gestapelt dargestellt. In den Einfügungen von f) und h) sind die Fluoreszenzspektren der zeitlich späten Proben zur besseren Sichtbarkeit vergrößert dargestellt.

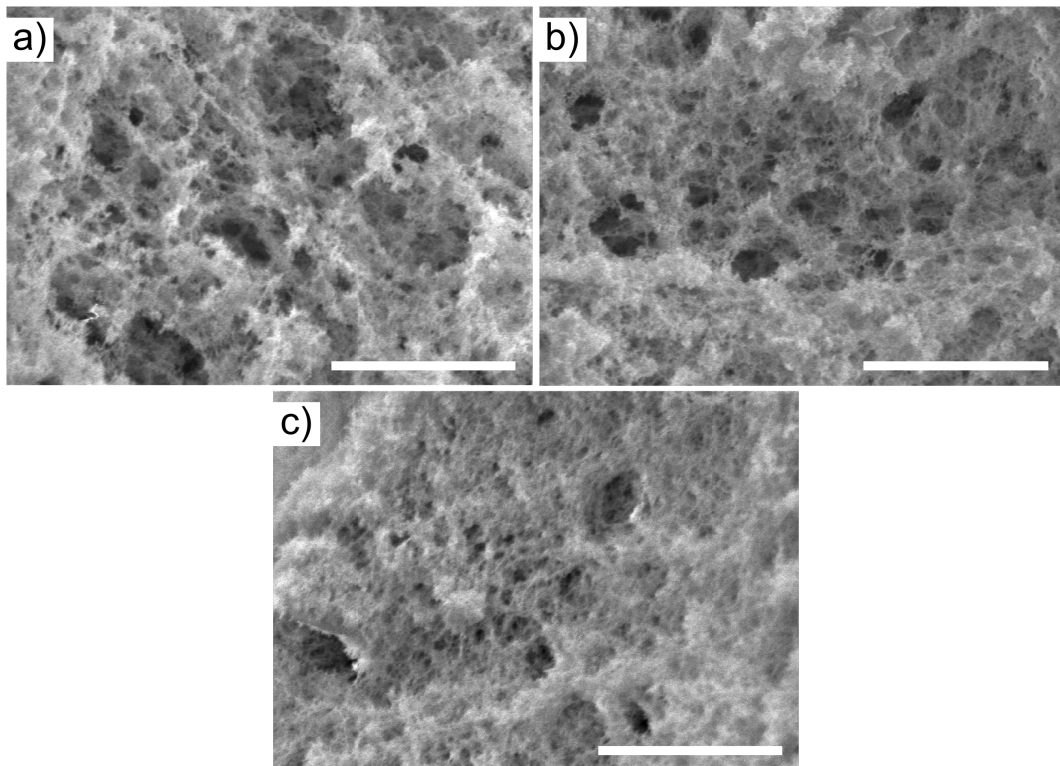


Abbildung 7.5: REM-Aufnahmen der photochemisch hergestellten Aerogele a) G2, b) G4 und c) G6 aus der CdTe-Au-NP-Reihe. Die Größenbalken entsprechen stets 1 μm .

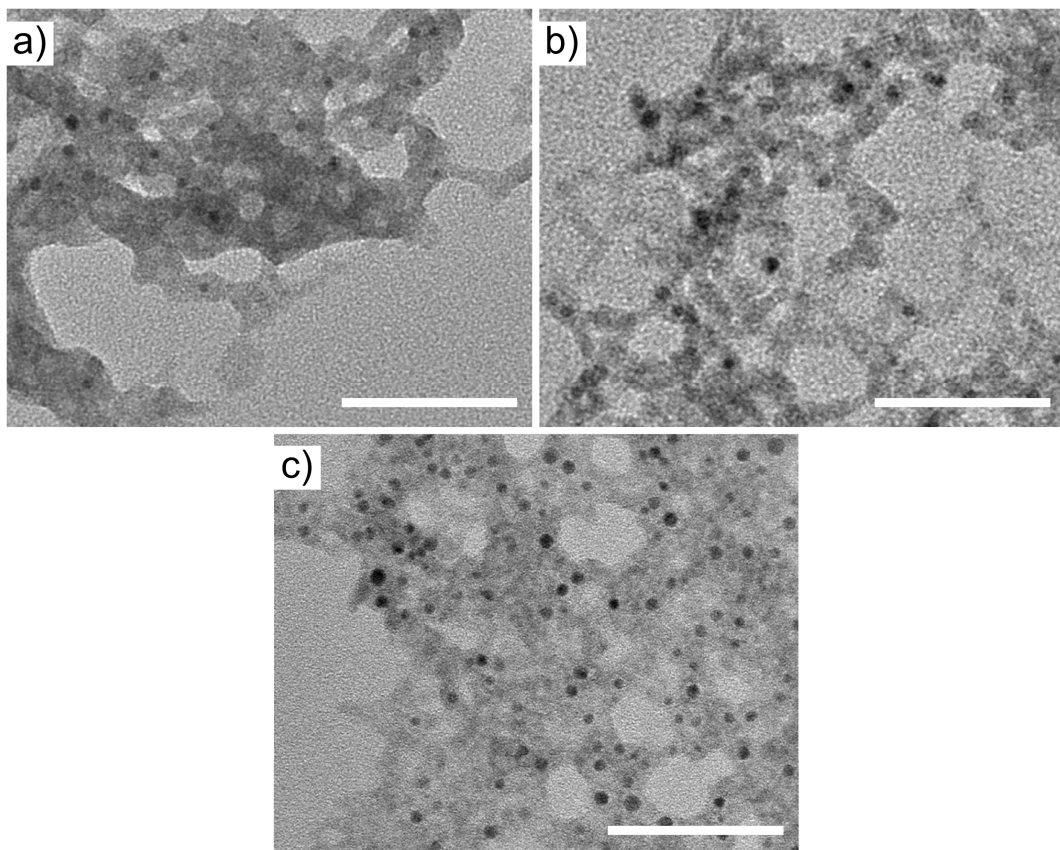


Abbildung 7.6: TEM-Aufnahmen der photochemisch hergestellten Aerogele a) G2, b) G4 und c) G6 aus der CdTe-Au-NP-Reihe. Die Größenbalken entsprechen stets 50 nm.

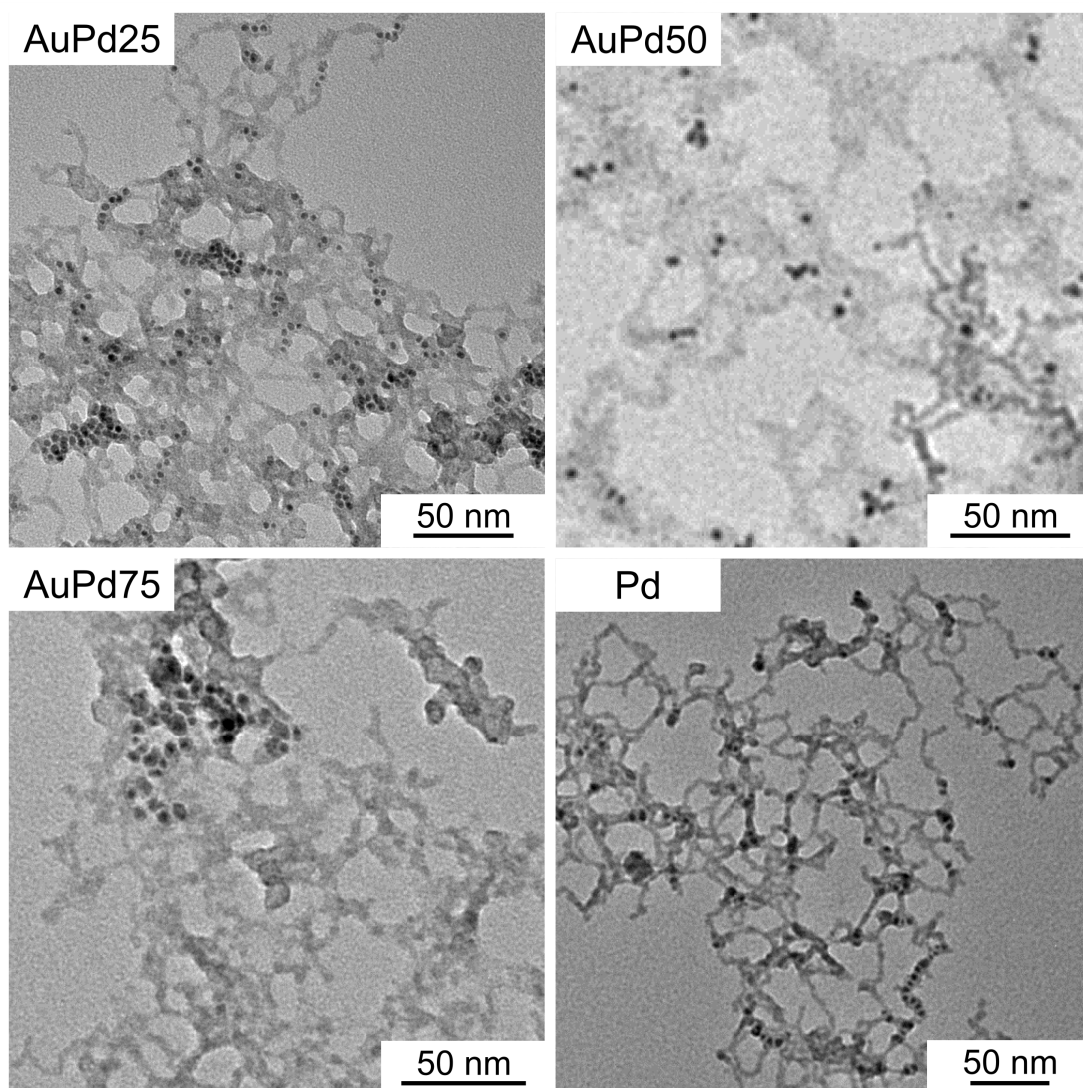


Abbildung 7.7: TEM-Aufnahmen der photochemisch hergestellten Aerogele mit unterschiedlicher Metallkomponente.

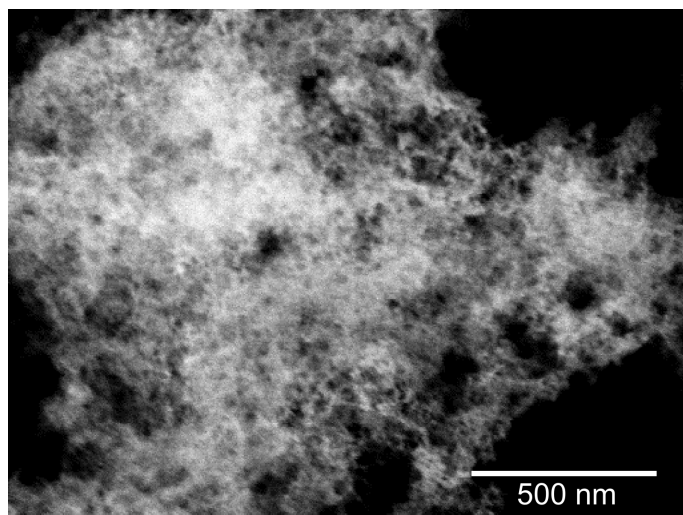


Abbildung 7.8: Exemplarische STEM-Aufnahme bei niedrigerer Vergrößerung, verwendet für die EDX-Analyse der mittels H_2O_2 -Zugabe hergestellten, gemischten Aerogelprobe, welche CdTe- und bimetallische AuPd25-NP im Verhältnis 40:1 enthält.

Wissenschaftliche Beiträge

Publikationen

- *Gels and aerogels from colloidal nanocrystals*, N. Gaponik; A. Wolf; A.-K. Herrmann; T. Hendel; N. C. Bigall; V. Lesnyak; A. Eychmüller, *INEC 2010 – 3rd International Nanoelectronics Conference, Proceedings* **2010**, DOI: 10.1109/INEC.2010.5424757.
- *Mixed Aerogels from Au and CdTe Nanoparticles*, T. Hendel; V. Lesnyak; L. Kühn; A.-K. Herrmann; N. C. Bigall; L. Borchardt; S. Kaskel; N. Gaponik; A. Eychmüller, *Advanced Functional Materials* **2013**, 23(15), 1903–1911.
- *In Situ Determination of Colloidal Gold Concentrations with UV–Vis Spectroscopy: Limitations and Perspectives*, T. Hendel; M. Wuthschick; F. Kettemann; A. Birnbaum; K. Rademann; J. Polte, *Analytical Chemistry* **2014**, 86(22), 11115–11124.
- *One-pot Synthesis of Aerogels from CdTe and Noble Metal Nanoparticles: Tailoring and Fine Tuning the Metal-Semiconductor Interface*, T. Hendel; R. Wendt; B. Märker; A. Dubavik; A.-K. Herrmann; P. Formanek; M. Wollgarten; A. Eychmüller; K. Rademann, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, submitted.
- *New Insights into Structure and Composition of CdTe Nanoparticles and their Ligand Shell from In-Situ Liquid Phase X-ray Analyses*, E. Gericke; T. Hendel; S. Leubner; D. Tatchev; F. Emmerling; A. Dubavik; C. Schaumberg; N. Gaponik; A. Eychmüller; A. Hoell; K. Rademann, *in preparation*.

Vorträge

- *Mixed Gels and Aerogels from Semiconductor and Metal Nanoparticles*, T. Hendel; L. Kühn; V. Lesnyak; A.-K. Herrmann; N. Gaponik; A. Eychmüller, *4th EuCheMS Chemistry Congress* **2014**, Prag, Tschechische Republik.

Poster

- *Mixed Aerogels from Metal and Semiconductor Nanoparticles*, T. Hendel; L. Kühn; V. Lesnyak; A.-K. Herrmann; N. Gaponik; A. Eychmüller, *Bunsentagung* **2011**, Berlin, Deutschland

- *Mixed Aerogels from Metal and Semiconductor Nanoparticles*, T. Hendel; L. Kühn; V. Lesnyak; A.-K. Herrmann; N. Gaponik; A. Eychmüller, *IWONEE – International Workshop on Nanoplasmonics for Energy and the Environment* **2011**, Sanxenxo, Spanien
- *Mixed Gels and Aerogels from Au and CdTe Nanoparticles*, T. Hendel; L. Kühn; V. Lesnyak; A.-K. Herrmann; N. Gaponik; A. Eychmüller, *2. Berliner Chemie Symposium* **2012**, Berlin, Deutschland
- *Mixed Gels and Aerogels from Au and CdTe Nanoparticles*, T. Hendel; L. Kühn; V. Lesnyak; A.-K. Herrmann; N. Gaponik; A. Eychmüller, *14. Frühjahrssymposium des JungChemikerForums* **2012**, Rostock, Deutschland

Auszeichnung *Posterpreis*.

- *Mixed Gels and Aerogels from Au and CdTe Nanoparticles*, T. Hendel; L. Kühn; V. Lesnyak; A.-K. Herrmann; N. Gaponik; A. Eychmüller *ONSNO – Ordered and Non-Ordered Superstructures of Nanosized Objects: Preparation, Properties, Applications, and Modeling - International Workshop* **2012**, Dresden, Deutschland.
- *Determination of Gold Concentrations in Colloidal Solutions with UV-Vis Spectroscopy: Limitations and Perspectives*, T. Hendel; K. Rademann; J. Polte, *16. Frühjahrssymposium des JungChemikerForums* **2014**, Jena, Deutschland.
- *In-situ Determination of Colloidal Gold Concentrations with UV-Vis Spectroscopy: Limitations and Perspectives*, T. Hendel; M. Wuithschick; J. F. Kettemann; A. Birnbaum; K. Rademann; J. Polte, *Bunsentagung* **2014**, Hamburg, Deutschland.

Danksagung

In der ereignisreichen Zeit meiner Doktorarbeit durfte ich viele Menschen kennenlernen, die mit mir zusammengearbeitet, mich in schwierigen Situationen unterstützt und mir Halt gegeben haben. An dieser Stelle möchte ich mich bei diesen Menschen bedanken.

Prof. Klaus Rademann möchte ich danken, der mir in einer außergewöhnlichen Situation entgegengekommen ist, mich in Berlin in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat und daher Betreuer meiner Doktorarbeit wurde. Ich habe Prof. Rademann als einen großartigen Naturwissenschaftler kennengelernt, dessen Neugier und Kreativität ihn stets antreibt, der aber auch jederzeit bereit ist, sein umfangreiches Wissen zu teilen und für den Hilfsbereitschaft und Menschlichkeit die Grundlage seines Handelns darstellen.

Auf gleiche Weise danke ich Prof. Alexander Eychmüller, der mir ein Promotionsthema mit auf den Weg gegeben hat. Nach meinem Auslandsaufenthalt nahm er mich gern wieder in seiner Arbeitsgruppe auf, zeigte aber später auch Verständnis für meine Entscheidung nach Berlin zu gehen. Trotz unserer räumlichen Trennung konnte ich mich auf seine uneingeschränkte fachliche Unterstützung auch weiterhin verlassen. Zudem habe ich ihn als Gesprächspartner für Themen kennen- und schätzen gelernt, welche über die wissenschaftliche Ebene hinausgehen und mich daher auch als Menschen bereichert haben.

Prof. Nikolai Gaponik möchte ich danken für seine fachliche Unterstützung, welche ich seit Beginn meiner wissenschaftlichen Laufbahn an der TU Dresden jederzeit in Anspruch nehmen konnte. Sein Bürotür war praktisch immer offen, damit man kommen und Fragen stellen durfte. Zudem ist mir Kolya als echter Freund begegnet. Als meine Entscheidung, Dresden zu verlassen, getroffen war, schrieb mir Kolya in gebrochenem Deutsch eine aufrichtige Mail, die mich trotzdem oder gerade deswegen sehr berührt hat.

Ich möchte Dr. Vladimir Lesnyak danken, welcher durch seine vielen praktischen Tipps ein angenehmer Laborpartner war, von dem ich sehr viel lernen durfte. Noch viel später, als ich bereits in Berlin und Volodya in Genua arbeitete, bestand die Möglichkeit, ihn per Skype zu kontaktieren, Tipps und Ideen einzuholen oder auch einfach nur zu plaudern.

Dr. Jörg Polte möchte ich danken, dass er mir das Interesse entgegengebracht und die Möglichkeit gegeben hat, mit ihm und seiner Arbeitsgruppe das Au₄₀₀-Projekt zu bearbeiten. Wenn auch Meinungsverschiedenheiten nicht selten lautstark ausgefochten wurden, so stelle ich im Nachhinein fest, dass ich bei dieser

Zusammenarbeit sehr viel im Bereich des wissenschaftlichen Schreibens und der strukturierten Laborarbeit und -organisation gelernt habe.

Trotz meines Wechsels nach Berlin, gab es Leute in Dresden, die dafür gesorgt haben, dass mir nicht die CdTe-Nanopartikel ausgehen. Mein Dank richtet sich an dieser Stelle an Dr. Aliaksei Dubavik, Dr. Susanne Leubner und André Wolf, die mir mit Fleiß und Zuverlässigkeit stets zügig neue Kolloide zukommen lassen haben.

Auch durfte ich viele Studenten betreuen und dementsprechend von ihrer Kreativität, ihrem Fleiß und ihrem Arbeitsaufwand profitieren. Vielen Dank an Laura Kühn als studentische Hilfskraft und Ting-Ting Yang als Auslandsstipendiatin in Dresden, an Björn Märker, der in Berlin seine Diplomarbeit erfolgreich bei mir angefertigt hat und Eike Gericke, mit dem in Berlin eine Zusammenarbeit im Rahmen seiner Masterarbeit entstand.

Die vielen Stunden im Büro und Labor lassen sich sehr gut aushalten, wenn man angenehme Menschen um sich herum weiß. Dafür danke ich im Dresdner Büro Dr. Jan Poppe (auch für elektrochemische Hirngespinnste und unendliches Gelächter), Dr. Anne-Kristin Herrmann (auch für universelle Hilfsbereitschaft und TEM-Messungen), Dr. Stefanie Gabriel und Dr. Lydia Bahrig. Im Berliner Büro geht der Dank an Robert Wendt (auch für enormen und geduldigen Arbeitsaufwand bei verschiedensten Messungen, der hoffentlich noch Früchte tragen wird), Christian Schaumberg (auch für umfangreiche Hilfen mit L^AT_EX), Dr. Anne Simo und Dr. Robert Fenger. Zudem danke ich der Arbeitsgruppe von Dr. Jörg Polte, namentlich Maria Wuithschick und Frieder Kettemann (beiden auch für SAXS-Messungen und -Auswertungen), Alexander Birnbaum (auch für Unmengen an TURKEVICH-Synthesen) und Steffen Witte (auch für zeitaufgelöste UV-Vis-Messungen). Für angenehme Mittags- und Kaffeepausen danke ich zudem Dr. Benjamin Schumm, Dr. Matthias Graf, Dr. Björn Kobin, Dr. Rajko Winkler und Anne Fuhrmann.

An viele weiteren Stellen haben Wissenschaftler für mich Messungen durchgeführt oder Geräte für meine Forschung zur Verfügung gestellt. Dafür bedanke ich mich bei Christine Mickel (IFW Dresden), Dr. Petr Formanek (IPF Dresden) und Dr. Markus Wollgarten (HZ Berlin) für TEM-Messzeiten, Renate Schulze (TU Dresden) für ICP-OES-Analysen, Ellen Kern (TU Dresden) für REM-EDX-Messungen und Dr. Lars Borchardt (TU Dresden) für Porosimetriemessungen.

Den Mitgliedern des JCF-Berlin danke ich für die tollen Erfahrungen, welche man in dieser Organisation machen durfte wie dem Organisieren von Konferenzen, Kindergartenbesuchen oder den gemeinsamen Klausurtagungen und Exkursionen.

Diese Arbeit wäre in ihrem Umfang und ihrer Dauer mit allen Höhen und Tiefen nicht möglich gewesen, ohne die bedingungslose Unterstützung, das Verständnis und die Kraft und Liebe meiner Eltern und meiner Schwester. Dafür danke ich Euch aufrichtig und aus tiefstem Herzen.

Selbständigkeitserklärung

Ich, Thomas Hendel, geboren am 03.08.1984 in Zwickau, erkläre, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der von mir gemäß § 7 Abs. 3 der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät (veröffentlicht im Amtlichen Mitteilungsblatt der Humboldt-Universität zu Berlin Nr. 126/2014 am 18.11.2014) angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, 26. Juli 2016